

THESES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(Mention Sciences physiques)

par

Marjan DZIERZYNSKI

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE
DE LA PYROLYSE D'ALCANES PURS

Deuxième Thèse

LES INTEGRATEURS ELECTRONIQUES EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

SOUTENUES LE **19 FEVR. 1970**, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

Président : M. J. BARRIOL
Examineurs : MM. R. GUILLIEN
M. NICLAUSE
R. MARTIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551914_0009

THESES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(Mention Sciences physiques)

par

Marjan DZIERZYNSKI

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE
DE LA PYROLYSE D'ALCANES PURS

Deuxième Thèse

LES INTEGRATEURS ELECTRONIQUES EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

SOUTENUES LE **19 FEVR. 1970** , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

Président : M. J. BARRIOL
Examineurs : MM. R. GUILLIEN
M. NICLAUSE
R. MARTIN

1811

1811

1811

1811

1811

1811

1811

1811

1811

1811



1811

1811

1811

1811

1811

1811

1811

1811

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN : M. AUBRYASSESEUR : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN
CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMBON
LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Indust.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie Générale	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différentiel et Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (ENSMIN)
HEROLD	Chimie Minérale Indust.	HORN	Physique
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	DELPUECH	Chimie Physique
* MANGENOT	Botanique		
	N....	Chimie Biologique	
	N....	Mécanique Appliquée	
	N....	Analyse Supérieure	
	N....	Méthodes Mathématiques de la Physique	
	N....	Mécanique Rationnelle	

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
MM. GUDEFIN	Physique	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JANOT	Physique P.C. EPINAL
FRENTZ	Biologie Animale	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
MARI	Chimie (ISIN)	JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
AUROUZE	Géologie	MAINARD	Physique M.P.
DEVIOT	Physique du Solide	MARTIN	Chimie P.C.
FLECHON	Physique P.C.	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.	PROTAS	Minéralogie
VIGNES	Métallurgie		
JURAIN	Géologie C.B.G.		

MAITRES DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	GERL	Physique (ENSEM)
RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)	ROQUES	Chimie Minérale
VILLERMAUX	Génie Chimique	FERRIER	Mathématiques
METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)	FILORMINI	Mécanique (ISIN)
PAIR	Mathématiques Appliquées	N...	Mécanique des fluides (ISIN)
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	N...	Mathématiques
DURAND	Physique	N...	Mathématiques P.C.
GRANGE	Physique (ISIN)	N...	Mathématiques C.B.G.
DEPAIX	Probabilités et statistiques	N...	Physiologie Animale
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N...	Mathématiques M.P.
CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)	N...	Chimie Organique
HUSSON	Physique (ENSEM)	N...	Chimie (ENSIC)
WEISSLINGER	Physique	N...	Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT
RUYER - WEBER

A MON MAITRE

Monsieur M. NICLAUSE

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy
et à l'E.N.S.I.C.

Hommage respectueux

A V A N T - P R O P O S

Ce travail nous a été proposé par Monsieur le Professeur M. NICLAUSE et a été réalisé sous sa direction au laboratoire de "Chimie Générale et Cinétique Chimique" de la Faculté des Sciences de Nancy et de l'E.N.S.I.C. .

Nous tenons à exprimer ici à notre Maître notre profonde reconnaissance pour la formation qu'il nous a donnée et notre gratitude pour la sollicitude constante dont il nous a entouré.

Nous remercions Monsieur le Professeur J. BARRIOL d'avoir accepté de présider notre Jury, ainsi que Messieurs les Professeurs GUILLIEN et R. MARTIN d'avoir bien voulu en faire partie.

Nous remercions Monsieur le Directeur Général du C.N.R.S. et Monsieur le Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy d'avoir bien voulu nous autoriser à préparer une thèse d'Université.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur le Directeur de l'E.N.S.I.C., pour les facilités accordées par les services administratifs et techniques de l'Ecole.

Nous tenons à témoigner ici notre attachement à tous nos camarades du laboratoire pour l'ambiance amicale qui y règne, pour les échanges fructueux qui ont pu s'établir, et les remercier pour le concours

que, chacun à sa manière et selon ses compétences, nous a apporté pour mener à bien ce travail.

Nous exprimons à Monsieur YVROUD notre gratitude pour avoir bien voulu discuter avec nous notre 2ème sujet de thèse.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.	1
 <u>CHAPITRE I</u> : La pyrolyse de l'Isobutane pur.	
<u>Résultats expérimentaux.</u>	
A - Produits de pyrolyse de l'Isobutane.	5
B - Effets de parois.	10
1 - Etude manométrique.	11
2 - Etude analytique.	11
<u>Interprétation et discussion.</u>	17
1 - Processus de propagation des chaînes.	17
2 - Processus d'initiation des chaînes.	18
3 - Processus de terminaison des chaînes.	19
<u>Conclusion.</u>	24
 <u>CHAPITRE II</u> : Pyrolyse de l'Isopentane pur.	27
<u>Résultats expérimentaux.</u>	28
A - Produits de pyrolyse de l'isopentane.	28
B - Recherche d'Effets de parois.	
1 - Etude manométrique.	36
2 - Etude analytique.	38
C - Vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane.	38

	Pages
<u>Interprétation et discussion.</u>	41
1 - Processus de propagation des chaînes.	41
2 - Processus d'initiation et de terminaison des chaînes.	45
<u>Conclusion.</u>	47
 <u>CHAPITRE III : La pyrolyse du néopentane pur.</u>	49
<u>Résultats expérimentaux et interprétation.</u>	52
<u>Comparaison de nos résultats à ceux de PURNELL et coll. .</u>	64
<u>Comparaison de nos résultats à ceux de TAYLOR et al.</u>	67
<u>Conclusion.</u>	71
 <u>RESUME et CONCLUSION.</u>	73
 <u>ANNEXE.</u>	
<u>Méthodes expérimentales.</u>	79
A - Préparation et stockage des hydrocarbures.	80
B - Unité de pyrolyse et de mesure.	81
C - Réalisation des garnissages et traitements des réacteurs.	85
D - Analyses chromatographiques.	86
 BIBLIOGRAPHIE.	97

CONTRIBUTION A L'ETUDE
PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE,
DE LA PYROLYSE D'ALCANES PURS

~::~::~~

I N T R O D U C T I O N

Les réactions de pyrolyse ("cracking") en phase gazeuse des alcanes (hydrocarbures saturés) ont donné lieu à de nombreuses recherches*, car ces réactions affirment leur importance de deux points de vue :

- a) du point de vue scientifique, dans l'étude générale du mécanisme des réactions chimiques, la décomposition, en phase gazeuse, d'un corps (alcane par ex.) semble être, a priori, le type le plus simple de réaction ;

*

cf. par ex. :

E.W.R. STEACIE - "Atomic and Free Radical Reactions", Reinhold Publ. Corp., New-York, 2ème édition (1954).

N.N. SEMENOV - "Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity", trad. par Bradley, Pergamon Press, London (1958-59).

A.S. GORDON - "A Review of the Kinetics and Mechanism of the Pyrolysis of Hydrocarbons", 5th AGARD Combustion and Propulsion Colloquium, 111 (1963).

M. NICLAUSE et R. MARTIN - "Aspects Chimiques et Physico-chimiques du Cracking Homogène d'Hydrocarbures Saturés", Conférence au 36ème Congrès International de Chimie Industrielle (Bruxelles, sept. 1966) ; Ind. Chim. Belge, 32, n° spécial, vol. II, 621 (1967).

M. NICLAUSE - "Réactions Radicalaires en Chaînes ; l'Exemple de la Pyrolyse d'Alcanes Purs en Phase Gazeuse", Conférence au Symposium de Chimie Radicalaire (Orsay, sept. 1966) ; Bull. Soc. Chim. Fr., 1599 (1968).

J.H. PURNELL et C.P. QUINN - "The Pyrolyses of Paraffins", Photochemistry and Reaction Kinetics (éd. P.G. Ashmore, F.S. Dainton et T.M. Sugden), Cambridge University Press, chap. 12, 330 (1967).

b) du point de vue industriel, ces réactions ont une importance considérable pour la valorisation des hydrocarbures naturels ; en particulier, le "steam-cracking" est devenu la principale opération de départ de la grande industrie chimique organique.

Mais, vers 1960, l'étude chimique et cinétique détaillée de la pyrolyse des alcanes n'avait généralement pas été faite ; il est vrai que ce genre d'étude présentait maintes difficultés expérimentales : analyse complète des produits de réaction, effets de parois et influence de traces sur la vitesse, ... A fortiori, le mécanisme de ces réactions n'était pas définitivement établi. On discutait l'importance des processus moléculaires par rapport à la réaction en chaînes. Des auteurs considéraient que certains processus élémentaires de la réaction pouvaient être hétérogènes (aux parois du réacteur). Les processus responsables de l'allure fréquemment auto-inhibée de la pyrolyse des alcanes n'étaient pas identifiés.

Aussi le laboratoire de Chimie Générale de Nancy a-t-il entrepris, en 1960, une nouvelle étude systématique de la pyrolyse des alcanes, en utilisant la technique moderne d'analyse par chromatographie gazeuse. Le cas du propane a tout d'abord été examiné ⁽¹⁾ ⁽²⁾. Le présent mémoire a pour but d'exposer les recherches que nous avons effectuées sur l'isobutane, l'isopentane et le néopentane.

L'isobutane utilisé avait une pureté de 99,9 mole % ; les impuretés principales étaient le propane (un peu moins de 0,1 %) et le butane n- (traces).

La pureté de l'isopentane employé était de 99,99 mole % (l'impureté principale étant le pentane n-).

Le néopentane utilisé avait une pureté de 99,97 mole % (la seule impureté décelable était le butane n-).

Le maximum de précautions a été pris pour opérer en l'absence de traces d'oxygène, qui peuvent modifier considérablement la vitesse de pyrolyse des alcanes ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ ⁽⁴⁾.

La pyrolyse des alcanes précités a été étudiée à faible avancement (généralement inférieur à 5 %), afin de déterminer, surtout, ses caractéristiques à l'instant initial (caractéristiques extrapolées à avancement nul ; c'est-à-dire en l'absence de produits moléculaires de réaction). En effet, les produits de décomposition peuvent compliquer le mécanisme fondamental de la réaction ; en particulier, les alcènes formés sont souvent des auto-inhibiteurs de la pyrolyse des hydrocarbures saturés. Il est donc évident qu'il convient de préciser le mécanisme réactionnel à l'instant initial (c'est-à-dire dans les conditions où les phénomènes sont les plus simples), avant de chercher à élucider le mécanisme au cours du temps.

Les réactions de pyrolyse des trois alcanes ont été étudiées, vers 500°C, à l'aide d'un montage statique à volume constant, dans des réacteurs en Pyrex. Pour suivre la réaction en fonction du temps, nous avons utilisé, accessoirement la méthode manométrique et principalement la technique de la chromatographie gazeuse (cf. Annexe). Cette méthode moderne et rapide d'analyse qualitative et quantitative est d'autant plus précieuse ici qu'elle permet de doser des traces dans un échantillon très petit ; il est dès lors possible, à l'aide d'un montage statique, d'étudier une réaction de pyrolyse à des avancements faibles.

Chapitre I

LA PYROLYSE

DE

L'ISOBUTANE PUR*

*

Ce travail a fait l'objet d'un mémoire en 1966 (⁵).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - PRODUITS DE PYROLYSE DE L'ISOBUTANE.

L'analyse, par chromatographie gazeuse, montre que les produits principaux de pyrolyse de l'isobutane vers 500°C sont les suivants : hydrogène et isobutène, méthane et propène.

Une étude quantitative détaillée a été faite pour une pression initiale d'hydrocarbure de 50 mm Hg et à 400°C. Trois réacteurs en Pyrex ont été utilisés :

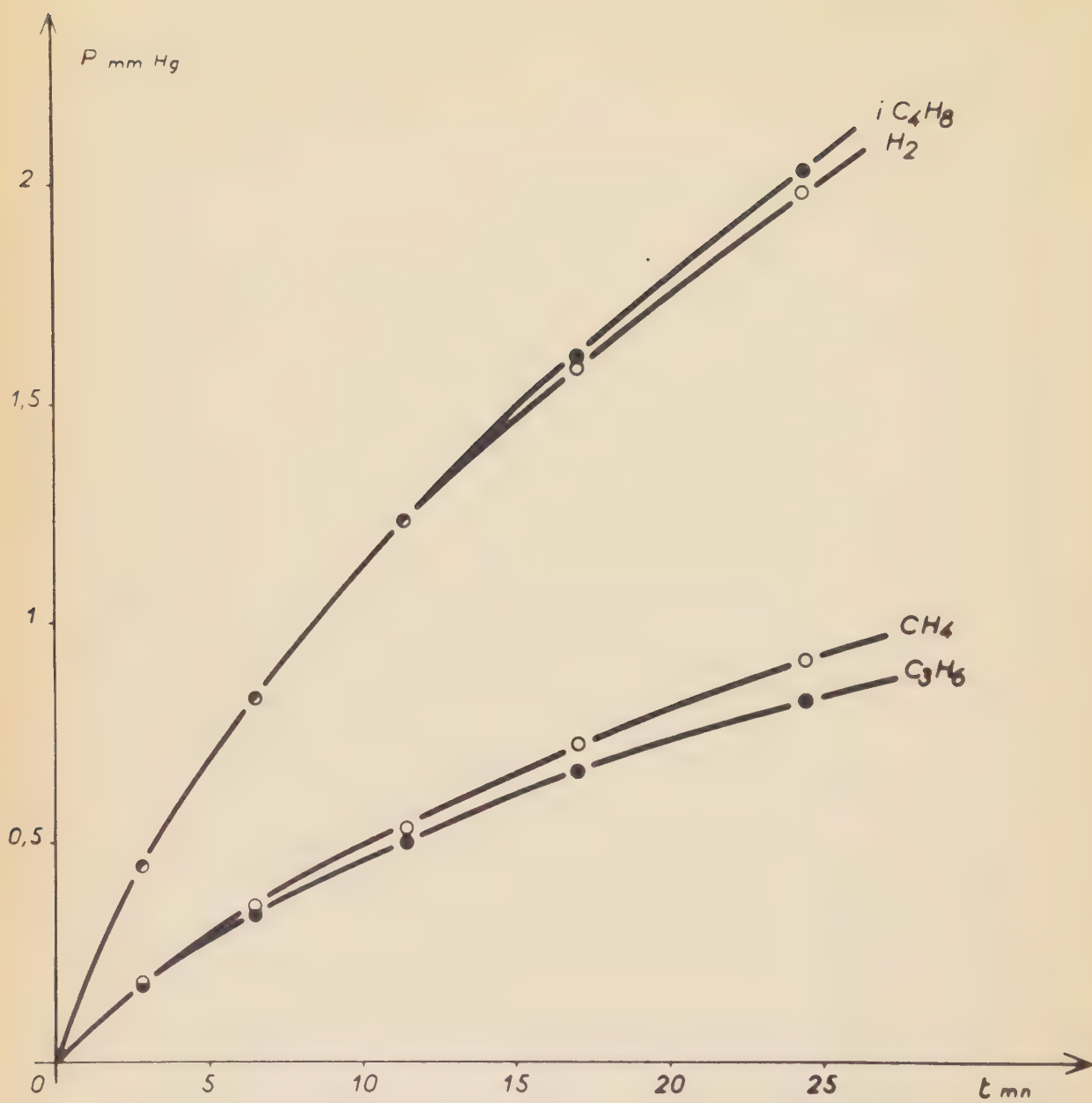
- un réacteur "vide" de 250 cc (rapport surface/volume* voisin de $0,8 \text{ cm}^{-1}$) n'ayant subi aucun traitement de parois ;
- deux réacteurs (de 250 cc) "garnis" de tubes de Pyrex (s/v voisins de 2,2 et 10 cm^{-1} respectivement), dont les parois ont été recouvertes d'oxyde de plomb PbO.

Les quatre corps cités précédemment sont des produits primaires de la réaction, comme le montre, par exemple, la figure 1 (donnant les pressions partielles P des produits dosés en fonction du temps t).

La figure 2 donne, en fonction du temps (et de l'avancement manométrique), la composition des produits primaires et principaux de la réaction, exprimée en pourcentage de chaque produit dans l'ensemble des produits dosés. On voit que cette composition varie peu au cours des

*

En abrégé : s/v.

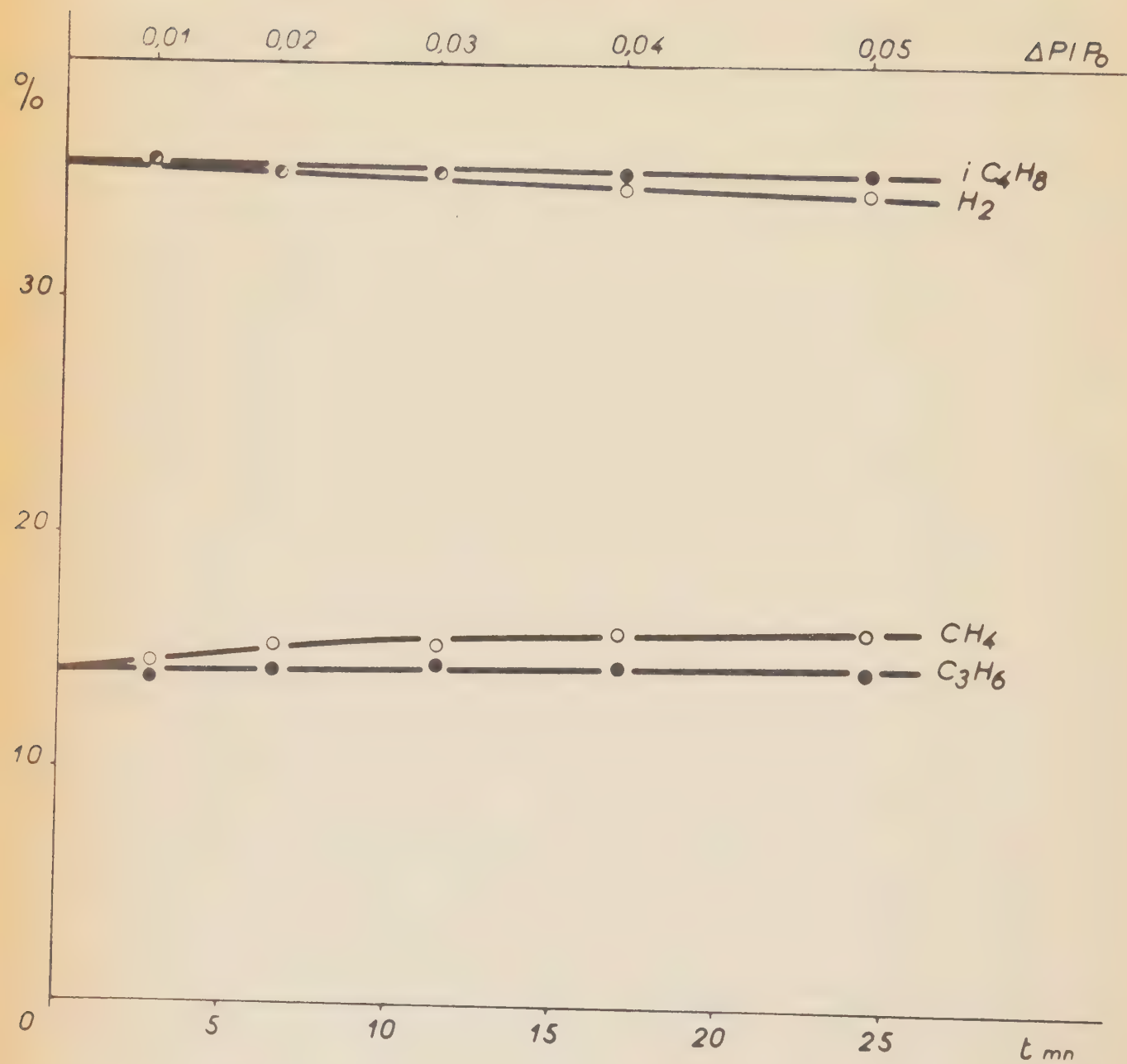


- Fig. 1 -

Formation des produits principaux
de pyrolyse de l'isobutane à 490°C.

Réacteur en Pyrex ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$)

$P_o = 50 \text{ mm Hg}$



- Fig. 2 -

Composition des produits principaux
de pyrolyse de l'isobutane à 490°C.

Réacteur en Pyrex ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$)

$P_0 = 50 \text{ mm Hg}$

premiers stades de la réaction. On peut donc aisément déterminer, par extrapolation, la composition à l'instant initial. Elle est indépendante de la nature et de l'étendue des parois du réacteur.

On peut rendre compte de la composition des produits principaux à l'aide des deux équations stoechiométriques :



dont les importances relatives à l'instant initial sont données entre parenthèses ($P_0 = 50 \text{ mm Hg}$, $T = 490^\circ\text{C}$).

A 540°C , les stoechiométries (A) et (B) rendent encore compte de la composition des produits principaux de pyrolyse de l'isobutane à l'instant initial ; on observe seulement un léger accroissement de l'importance relative de la réaction de déméthanisation (B) (33 %) par rapport à celle de déshydrogénation (A) (67 %).

Remarques.

a) Traces.

L'analyse chromatographique décèle également la formation (vers 500°C) de petites quantités de propane* et d'éthylène (produits primaires) et de traces d'éthane (⁵).

b) Justification de la méthode manométrique.

L'emploi de la méthode manométrique pour suivre l'avancement de la réaction vers 500°C est justifié à faible avancement, puisque, dans ces conditions, une molécule d'isobutane, en se décomposant, donne naissance, en moyenne, à deux molécules de produits gazeux.

* La pression partielle du propane, présent à l'état d'impureté dans l'isobutane de départ, augmente en effet un peu en début de réaction.

Comparaison de nos résultats à ceux d'autres auteurs.

STEACIE et PUDDINGTON ⁽⁶⁾ ont analysé, à trois avancements (12,25 et 50 %), les produits de pyrolyse de l'isobutane entre 522 et 582°C et à 600 mm Hg de pression initiale, en utilisant la technique de distillation à basse température dans une colonne de type Podbielniak. D'après ces auteurs, la composition des produits, à un avancement donné, varierait peu avec la température et les importances relatives, à l'instant initial, des deux équations stoechiométriques principales de décomposition de l'isobutane seraient en moyenne (entre 522 et 582°C) les suivantes :



Ce sont précisément les valeurs que nous avons déterminées par chromatographie gazeuse à 490°C et 50 mm Hg. Par contre, nous avons observé un léger accroissement de l'importance relative de la réaction (B) en élevant la température à 540°C.

STEFUKHOVICH et al. ⁽⁷⁾ ont étudié, par chromatographie gazeuse, la pyrolyse de l'isobutane ($P_0 = 20$ ou 180 mm Hg) à 548 et 573°C, à des avancements compris entre 15 et 60 %. Comme nous, ces auteurs notent la formation de quantités voisines de H_2 et de $i \text{ C}_4\text{H}_8$ d'une part, de CH_4 et de C_3H_6 d'autre part. Mais STEFUKHOVICH et al. ont mis en évidence la formation de quantités notables et voisines d'éthylène et d'éthane, tandis que nous avons trouvé des quantités beaucoup plus faibles d'éthylène et seulement des traces d'éthane. Il est possible que C_2H_4 et C_2H_6 proviennent, en partie au moins, de la pyrolyse du butane n - ($n\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$) et du propane ($\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$), qui sont deux impuretés de l'isobutane, présentes en proportions variables selon l'origine de l'échantillon.

Dans une étude récente de la pyrolyse de mélanges isobutane-hydrogène à très haute pression, BROOKS ⁽⁸⁾ a noté l'apparition de petites quantités de propane (produit primaire).

Les résultats très récents de KONAR, PURNELL et QUINN ⁽¹¹⁾ montrent aussi que les stoechiométries (A) et (B) rendent bien compte de la formation des produits primaires principaux de pyrolyse de l'isobutane et que leurs importances relatives, à l'instant initial sont ($P_0 = 100$ mm Hg) :

	497°C	545°C
(A)	71,5 %	67 %
(B)	28,5 %	33 %

Ces valeurs sont celles que nous avons nous-mêmes déterminées à 490 et 540°C.

Enfin, comme nous, KONAR, PURNELL, QUINN et MARSHALL ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾ ont observé tout récemment la formation de petites quantités de propane et d'éthylène (produits primaires) et de traces d'éthane, lors de la pyrolyse de l'isobutane.

B - EFFETS DE PAROIS.

Nous avons étudié, par la méthode manométrique, l'influence de l'étendue et de la nature des parois du réacteur sur la vitesse initiale* de pyrolyse de l'isobutane. Certains des résultats ainsi obtenus ont été contrôlés par des analyses chromatographiques.

* La vitesse initiale V_0 de la réaction a été déterminée graphiquement en mesurant la pente de la tangente à l'origine de la courbe $\Delta P = f(\text{temps})$. Les valeurs de ΔP et de V_0 portées sur les figures ont subi la correction d'espace mort.

1 - Etude manométrique.

Cette étude a été faite entre 30 et 110 mm Hg de pression initiale et à des températures comprises entre 490 et 530°C.

La vitesse initiale V_0 de pyrolyse de l'isobutane diminue légèrement lorsque le rapport s/v du réacteur en Pyrex augmente. Cet effet inhibiteur est accru par dépôt de KCl ou de PbO sur les parois du réacteur (cf. par ex. fig. 3 et 4). Il est d'autant plus marqué que la pression d'isobutane P_0 est plus basse. Il en résulte que l'ordre initial n_0 de la réaction est plus élevé dans un réacteur "garni" (et, a fortiori, traité à KCl ou PbO) que dans un réacteur "vide" ; c'est ainsi qu'à 490°C et entre 30 et 110 mm Hg, l'ordre initial n_0 est voisin de 1,2 à 1,3 dans un réacteur "vide" ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) en Pyrex*, tandis qu'il est, en moyenne, compris entre 1,8 et 1,9 dans un réacteur "garni" ($s/v \approx 10 \text{ cm}^{-1}$) traité à PbO (fig. 4).

L'effet inhibiteur des parois est aussi d'autant plus marqué que la température est plus basse (cf. par ex. fig. 5).

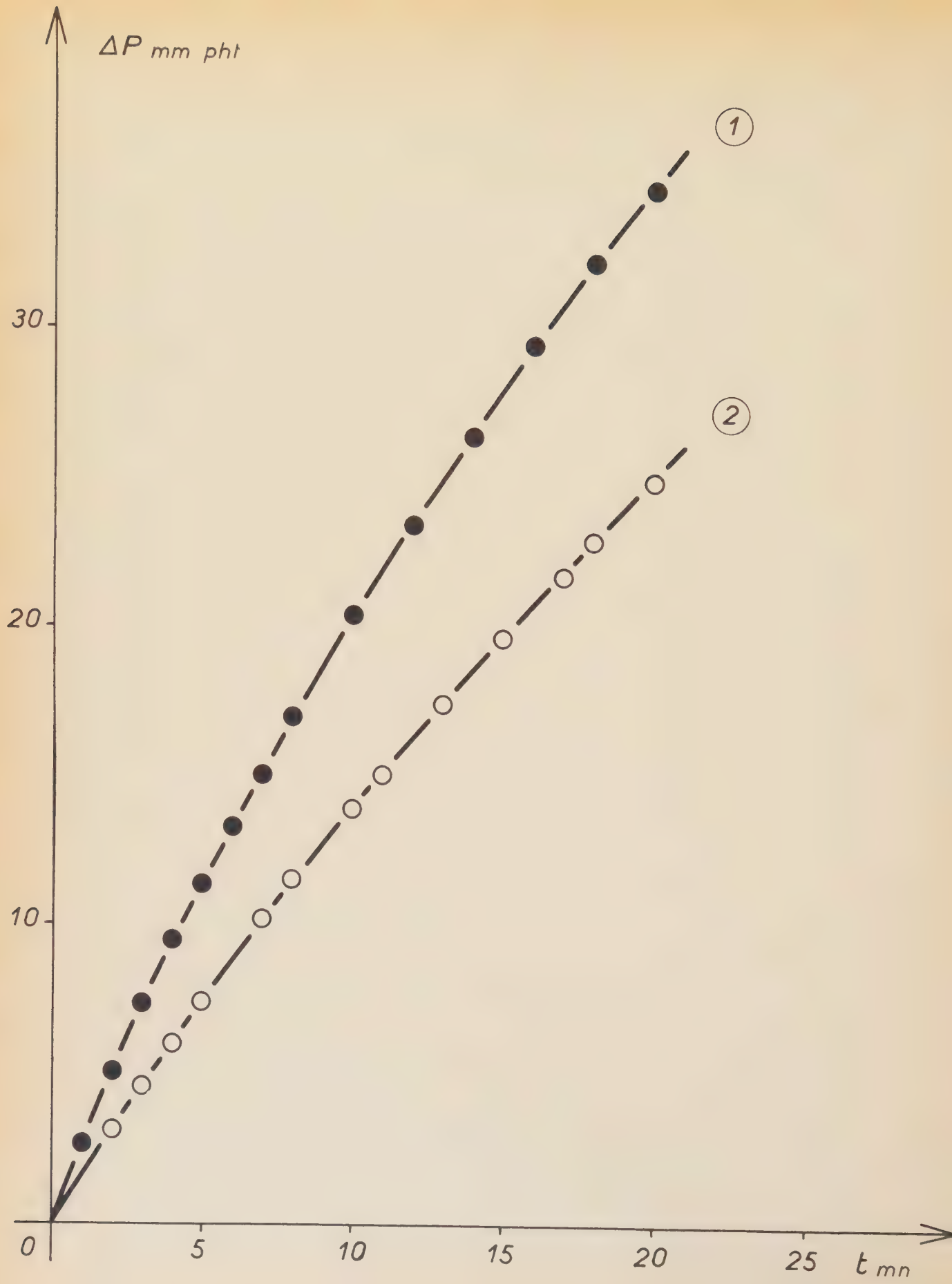
2 - Etude analytique.

L'étude manométrique rapportée sur la figure 3 et relative à deux réacteurs traités à PbO, a été complétée par une étude analytique par chromatographie gazeuse.

Les vitesses initiales $\left[\frac{d(H_2)}{dt} \right]_0$ ou $\left[\frac{d(iC_4H_8)}{dt} \right]_0$ et $\left[\frac{d(CH_4)}{dt} \right]_0$ ou $\left[\frac{d(C_3H_6)}{dt} \right]_0$ sont plus faibles dans le réacteur fortement "garni"

(courbes 2 de la fig. 6) que dans le réacteur faiblement "garni" (courbes 1 de la fig. 6).

* Notons que la détermination de n_0 par une méthode d'extrapolation ⁽¹⁾ fournit très sensiblement la même valeur et qu'une détermination directe antérieure avait donné une valeur voisine de 1,3 à 502°C ⁽¹²⁾.



- Fig. 3 -

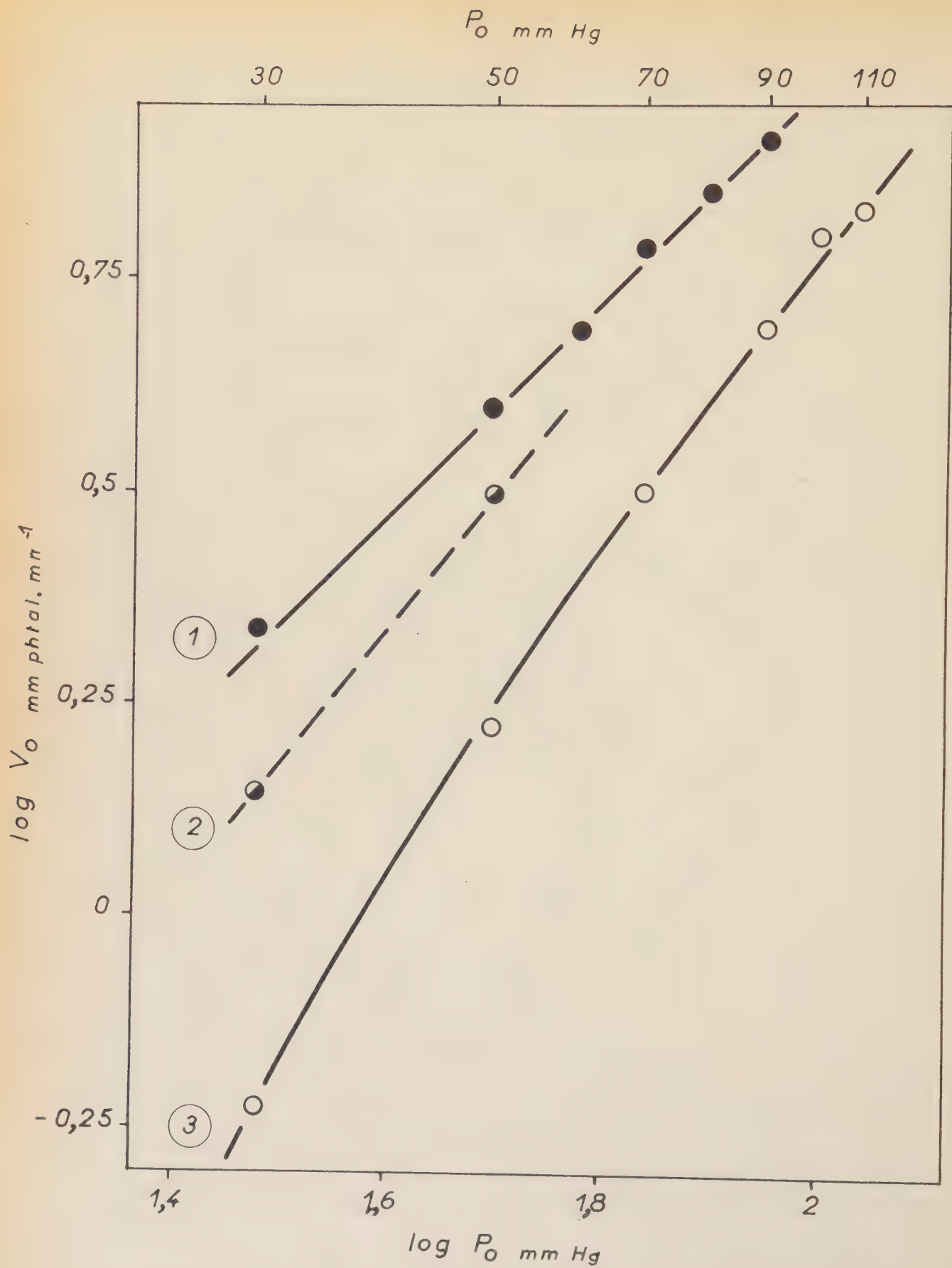
Effets de parois (étude manométrique)
dans la pyrolyse de l'isobutane à 490°C.

$$P_o = 50 \text{ mm Hg}$$

Réacteurs en Pyrex traité à PbO :

$$(1) \quad s/v \approx 2,2 \text{ cm}^{-1}$$

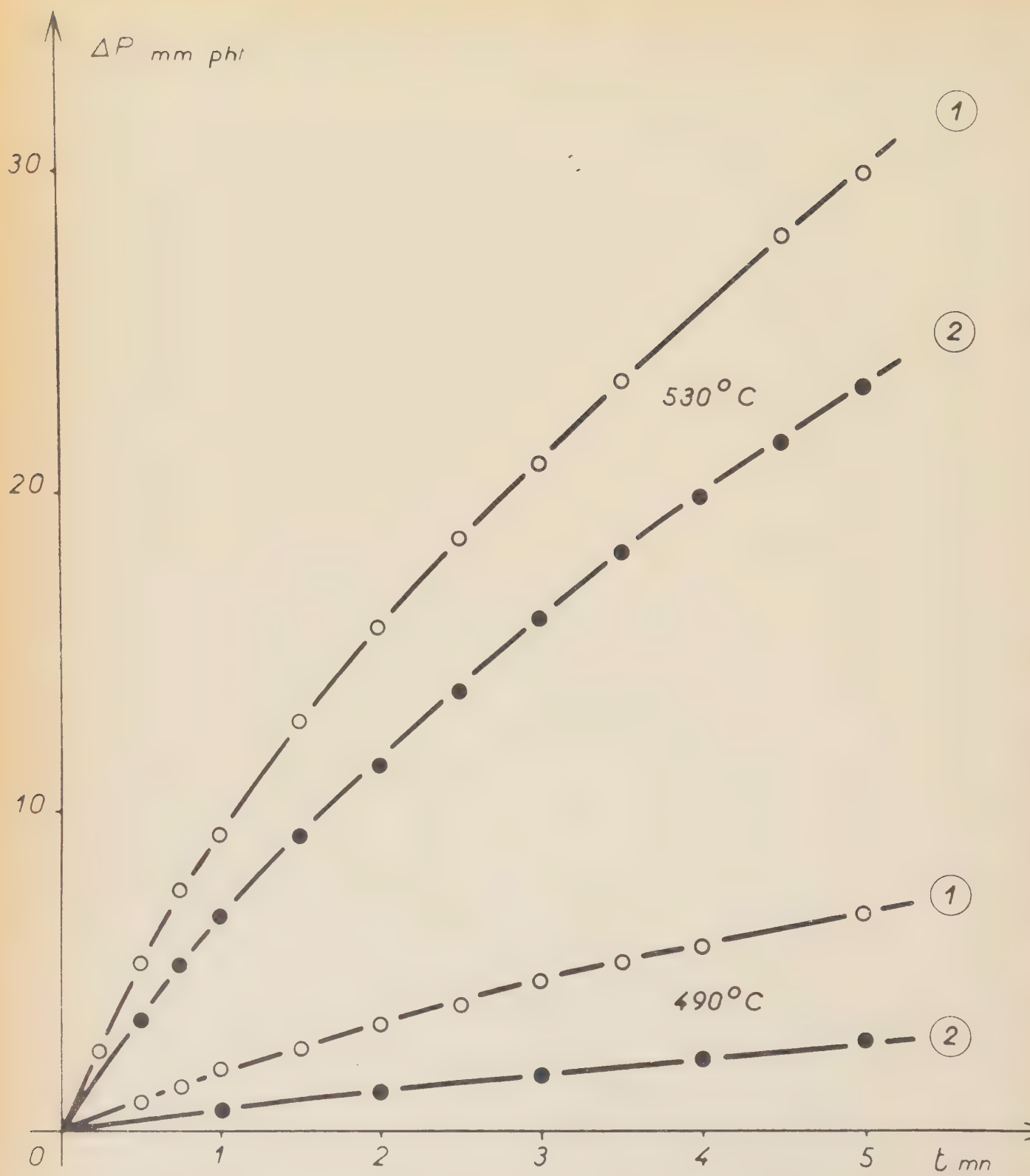
$$(2) \quad s/v \approx 10 \text{ cm}^{-1}$$



- Fig. 4 -

Influence de la pression initiale P_0
sur la vitesse initiale V_0
de pyrolyse de l'isobutane à 490°C.

- (1) Réacteur en Pyrex "vide" ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$)
- (2) Réacteur en Pyrex "garni" ($s/v \approx 10 \text{ cm}^{-1}$)
- (3) Réacteur en Pyrex "garni" ($s/v \approx 10 \text{ cm}^{-1}$) traité à PbO



- Fig. 5 -

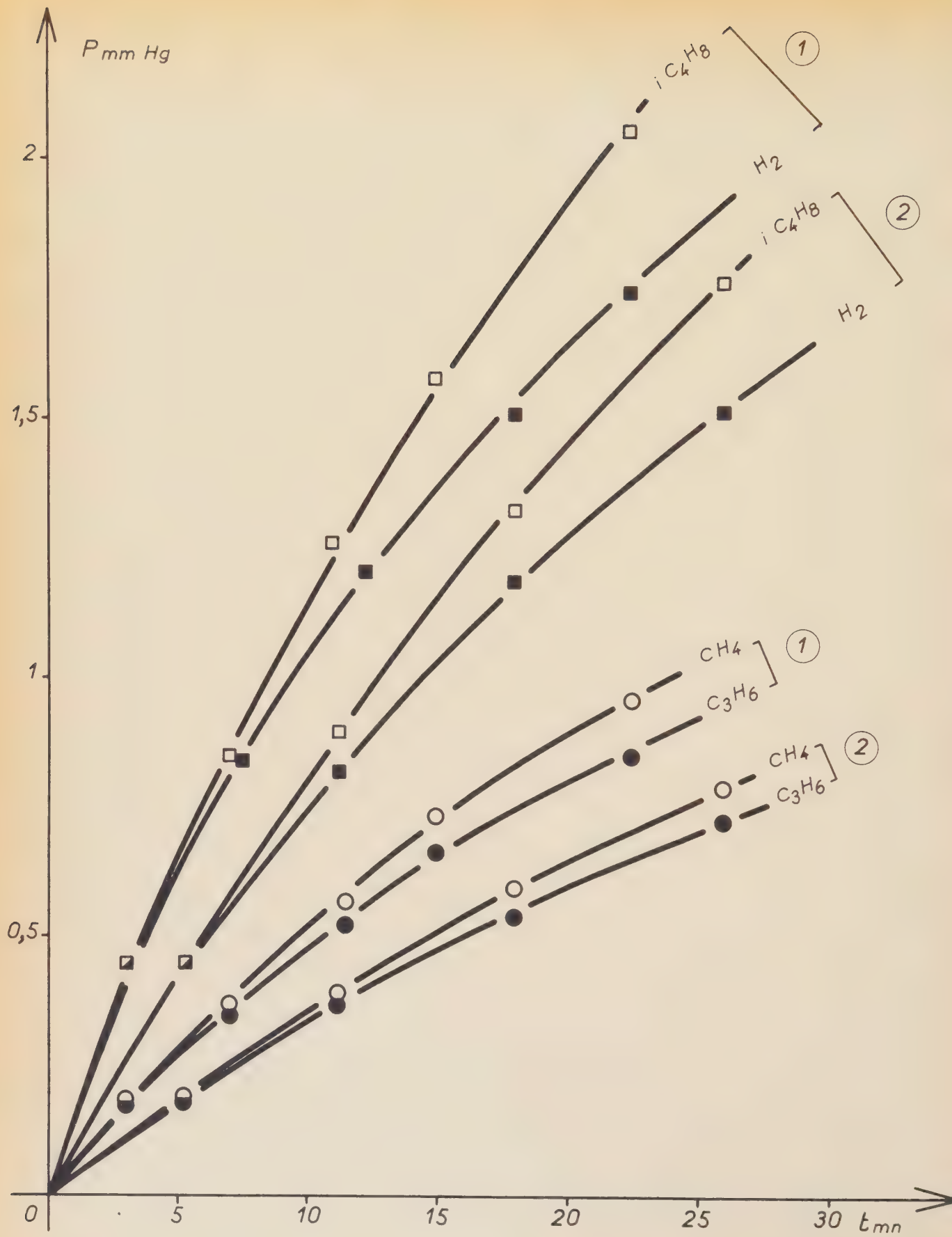
Influence de la température sur les effets de parois
dans la pyrolyse de l'isobutane.

$$P_o = 30 \text{ mm Hg}$$

Réacteurs en Pyrex traité à PbO :

$$(1) \quad s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$$

$$(2) \quad s/v \approx 10 \text{ cm}^{-1}$$



- Fig. 6 -

Effets de parois (étude analytique)
dans la pyrolyse de l'isobutane à 490°C.

$$P_o = 50 \text{ mm Hg}$$

Réacteurs en Pyrex traité à PbO :

$$(1) \quad s/v \approx 2,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$(2) \quad s/v \approx 10 \text{ cm}^{-1}$$

De plus, on calcule que le rapport
$$1 \left[- \frac{d(iC_4H_{10})}{dt} \right]_0 / 2 \left[- \frac{d(iC_4H_{10})}{dt} \right]_0$$

des vitesses initiales de pyrolyse de l'isobutane dans les réacteurs 1 et 2 est voisin de 1,5, c'est-à-dire pratiquement égal au rapport V_{10}/V_{20} des vitesses initiales déduites des courbes manométriques correspondantes de la figure 3.

Remarque.

En passant du réacteur de s/v voisin de $2,2 \text{ cm}^{-1}$ en Pyrex traité à PbO au réacteur de s/v voisin de 10 cm^{-1} en Pyrex également traité à PbO, les vitesses d'apparition de petites quantités d'éthylène et de traces d'éthane diminuent aussi un peu. Par contre, la vitesse de formation de petites quantités de propane est peu affectée par l'étendue des parois.

En résumé, l'utilisation des méthodes manométrique et chromatographique nous a permis de mettre en évidence une influence inhibitrice des parois du réacteur sur la réaction globale de pyrolyse de l'isobutane à température et pression relativement basses.

Mais ces effets inhibiteurs de parois sur la décomposition thermique de l'isobutane pur sont beaucoup moins importants que ceux qu'on observe en présence de petites quantités d'oxygène (⁴).

INTERPRETATION ET DISCUSSION

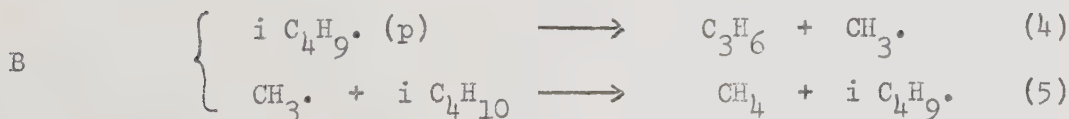
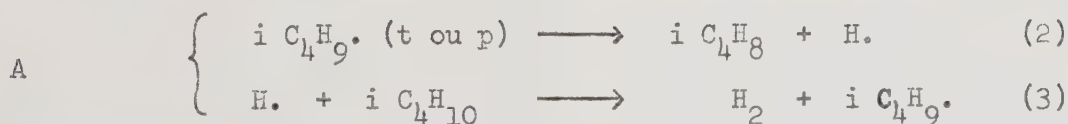
La pyrolyse de l'isobutane peut être ralentie par certaines substances (propène ou NO) ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ; ceci prouve déjà que cette réaction relève, en partie au moins, d'un mécanisme en chaînes par radicaux libres. Nous avons montré ⁽⁴⁾ qu'il est même possible d'inhiber cette pyrolyse de façon pratiquement totale ; ce fait expérimental prouve clairement que tout processus moléculaire éventuel de décomposition est négligeable devant la réaction radicalaire en chaînes de pyrolyse de l'isobutane, qui, comme nous allons le voir, peut être interprétée par un mécanisme du type de ceux proposés par RICE et HERZFELD ⁽¹⁵⁾.

1 - Processus de propagation des chaînes.

Rappelons qu'à l'instant initial et vers 500°C, la décomposition thermique de l'isobutane peut être essentiellement représentée par les deux équations stoechiométriques :



Ces résultats analytiques peuvent être interprétés à l'aide de quatre processus de propagation ; nous les avons groupés ci-dessous de façon à mettre en évidence les deux sortes de "maillons" qui composent la chaîne cinétique globale et qui conduisent aux deux équations stoechiométriques précitées.

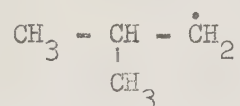


Le radical libre $i\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$ qui apparaît, au cours de la propagation, dans les processus (3) et (5), peut être sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes :

forme t (radical isobutyle tertiaire) :



forme p (radical isobutyle primaire) :



D'après des expériences sur la pyrolyse de l'isobutane monodeutééré $(\text{CH}_3)_3\text{CD}$ (¹⁶), le radical isobutyle primaire (forme p) se décompose de façon prépondérante selon le processus (4).

Rappelons que la stoechiométrie (A) est plus importante que la stoechiométrie (B). Ceci indique que les processus (2) et (3) sont les processus de propagation les plus fréquents.

2 - Processus d'initiation des chaînes.

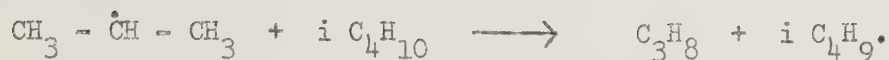
Il est très vraisemblable que les chaînes sont essentiellement initiées par le processus homogène et monomoléculaire de décomposition thermique de l'isobutane par rupture d'une liaison C - C (plus facile à briser qu'une liaison C - H) :



suivi des processus de transfert :



ou :



Effectivement, il se forme primairement de petites quantités de propane lors de la pyrolyse de l'isobutane.

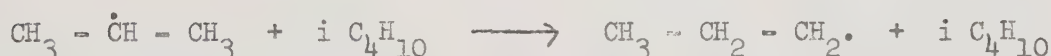
D'après le travail très récent de KONAR, MARSHALL et PURNELL ⁽¹⁰⁾, la constante de vitesse du processus d'initiation (1) est sensiblement donnée par la relation :

$$k_1 \approx 10^{17,8} \cdot \exp\left(-\frac{82\,500}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

Mais, pour ces auteurs, le radical $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$ peut donner lieu à d'autres processus de transfert :



et :



qui permettent d'expliquer la formation primaire de petites quantités d'éthylène.

3 - Processus de terminaison des chaînes.

Les processus homogènes de terminaison a priori possibles consistent en la destruction, deux à deux, des porteurs de chaînes : $\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$, $i \text{C}_4\text{H}_9\cdot$ (p) et $i \text{C}_4\text{H}_9\cdot$ (t). Il nous paraît difficile de préciser quels sont ceux de ces processus homogènes qui sont les plus importants. Dans leur toute récente publication, KONAR, PURNELL et QUINN ⁽¹¹⁾ estiment que

la terminaison homogène des chaînes relève exclusivement du processus :



Mais ceci ne nous paraît pas clairement démontré.

Par ailleurs, l'observation d'effets inhibiteurs de parois sur la pyrolyse de l'isobutane vers 500°C indique que des processus hétérogènes participent à la terminaison des chaînes. Il est vraisemblable que le principal processus hétérogène responsable de ces effets est ⁽¹⁹⁾ :



Il est en effet probable qu'en raison, en particulier, de leur coefficient de diffusion plus élevé, les atomes libres H. sont détruits plus efficacement aux parois que les radicaux libres hydrocarbonés ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾.

Cette interprétation des effets de parois n'est valable que pour l'isobutane exempt de traces d'oxygène ; en effet, en présence d'oxygène, d'autres processus hétérogènes de terminaison peuvent faire décroître la vitesse initiale de décomposition de l'hydrocarbure lorsqu'on augmente l'étendue des parois ou lorsqu'on modifie leur nature ⁽⁴⁾.

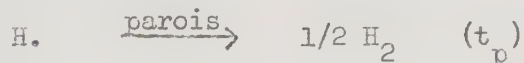
Il est vraisemblable que, dans un réacteur "vide" en Pyrex (non traité), le processus hétérogène (t_p) est peu important devant les processus homogènes de terminaison des chaînes. Mais l'importance relative du processus hétérogène (t_p) augmente évidemment avec le rapport s/v du réacteur. Elle augmente aussi lorsqu'on dépose KCl ou PbO sur les parois, puisque de tels dépôts diminuent la vitesse initiale de pyrolyse de l'isobutane ; des parois traitées à KCl ou PbO seraient donc plus efficaces que des parois de Pyrex ordinaires pour faire disparaître des atomes libres H. de la phase gazeuse.

Notons aussi qu'en supposant que le processus d'initiation des chaînes est homogène et d'ordre 1, on calcule que l'ordre initial n_0 de la

réaction globale serait au maximum égal à 1,5, si la terminaison des chaînes impliquait uniquement des processus homogènes ⁽²¹⁾. Mais cet ordre pourrait atteindre la valeur 3 dans les conditions limites où le processus hétérogène (t_p) deviendrait le processus prépondérant de terminaison. On comprend dès lors que l'ordre initial n_o de pyrolyse de l'isobutane, qui est voisin de 1,3 dans un réacteur "vide", soit plus élevé dans un réacteur "garni" (et, a fortiori, traité à KCl ou PbO) et puisse, par exemple, atteindre une valeur voisine de 1,8-1,9 dans un réacteur de $s/v \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO (cf. fig. 4).

Remarque 1.

L'augmentation du rapport s/v du réacteur diminue aussi un peu la vitesse initiale de décomposition thermique de l'éthane vers 550°C ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ ; cet effet inhibiteur est accru, ici encore, par dépôt de PbO sur les parois ⁽¹⁹⁾. Comme dans le cas de l'isobutane, les effets inhibiteurs de parois observés dans la pyrolyse de l'éthane ont été interprétés par la participation à la terminaison des chaînes, du processus hétérogène ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾ :



Contrairement à celles de l'isobutane vers 500°C et de l'éthane vers 550°C, les réactions de pyrolyse du butane n- à 527°C ⁽²²⁾, de l'isopentane vers 500°C (cf. chap. II) et du néopentane vers 500°C (cf. chap. III), dans des réacteurs en Pyrex recouvert ou non de KCl ou de PbO, sont essentiellement homogènes. Par conséquent, dans ces cas, le processus hétérogène (t_p) doit être négligeable devant les processus homogènes de terminaison des chaînes.

On est donc conduit à penser ⁽¹⁹⁾ que la concentration relative des atomes libres H. (par rapport aux radicaux libres hydrocarbonés) est plus faible dans les cas du butane n-, de l'isopentane et du néopentane que

dans ceux de l'isobutane et de l'éthane. Cette conclusion est compatible avec le fait qu'il se forme peu d'hydrogène par pyrolyse du butane n-, de l'isopentane et du néopentane, tandis que l'hydrogène est un produit abondant de décomposition thermique de l'isobutane et de l'éthane. En effet, dans la pyrolyse d'un hydrocarbure saturé, la vitesse relative de formation de l'hydrogène par le processus :



est proportionnelle à la concentration relative des atomes libres H. .

Notons enfin que, dans le cas intermédiaire du propane, dont la pyrolyse donne moyennement d'hydrogène, des effets inhibiteurs de parois ont été observés vers 500°C ⁽²³⁾, mais sont pratiquement inexistantes vers 550-600°C ⁽¹⁾ ⁽²⁾.

Remarque 2.

Au cours d'une expérience, des processus nouveaux (impliquant des produits moléculaires primaires) viennent compliquer le mécanisme fondamental (à l'instant initial) de pyrolyse de l'isobutane, comme le montre, en particulier, l'allure auto-inhibée de la réaction, observée par nous ⁽⁵⁾ puis par KONAR, PURNELL et QUINN ⁽¹¹⁾.

C'est pourquoi nous avons toujours cherché, dans ce travail, à déterminer les caractéristiques chimiques et cinétiques de la réaction à l'instant initial, c'est-à-dire dans les conditions où les phénomènes sont les plus simples et sont, par suite, susceptibles d'être interprétés par un nombre limité de processus élémentaires.

Pour KONAR, PURNELL et QUINN ⁽¹¹⁾, l'auto-inhibition de la réaction serait due à l'isobutène et non au propène. Par ailleurs, comme nos propres résultats analytiques ⁽⁵⁾, ceux des auteurs précités montrent que le rapport $(CH_4)/(H_2)$ augmente un peu avec l'avancement de la réaction.

Pour expliquer ces deux phénomènes, KONAR, PURNELL et QUINN (¹¹) (estimant que, dans leurs conditions expérimentales, la terminaison des chaînes relève exclusivement du processus homogène : $2 i C_4H_9 \cdot (t) \longrightarrow \text{produits}$) proposent les processus suivants :



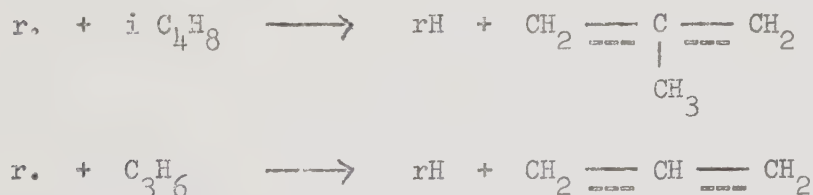
Mais cette publication très récente (¹¹) appelle de notre part plusieurs remarques.

- a) Il ne nous paraît pas clairement démontré qu'à l'instant initial, le seul processus important de terminaison homogène des chaînes soit :



- b) Il paraît curieux que le propène formé primairement dans la réaction ne contribue pas aussi à donner à celle-ci une allure auto-inhibée. D'ailleurs, SERES, MARTA et KISS (²⁴) viennent de signaler que l'addition de propène provoque une forte inhibition de la pyrolyse de l'isobutane.

- c) Comme c'est le cas pour la pyrolyse du néopentane (cf. chap. III), des processus d'abstraction du type :



conduiraient à la formation de radicaux libres (méthylallyle ou allyle) stabilisés par résonance, donc peu réactifs, qui pourraient, par suite, faire apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes ; ceci contribuerait aussi à donner à la réaction une allure auto-inhibée.

d) S'il est vrai que le rapport $(\text{CH}_4)/(\text{H}_2)$ augmente un peu avec l'avancement de la réaction, nos résultats analytiques ⁽⁵⁾, contrairement à ceux de KONAR, PURNELL et QUINN ⁽¹¹⁾, montrent qu'en fonction du temps, (CH_4) ne demeure pas rigoureusement égal à (C_3H_6) , ni (H_2) à $(i\text{C}_4\text{H}_8)$ (cf. par ex. fig. 2).

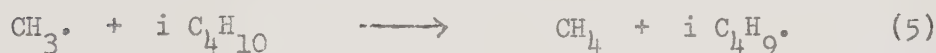
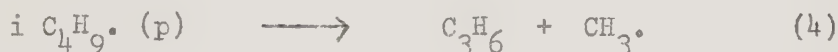
En bref, le mécanisme de pyrolyse de l'isobutane au cours du temps nous paraît plus complexe que ne le pensent KONAR, PURNELL et QUINN ⁽¹¹⁾.

C O N C L U S I O N

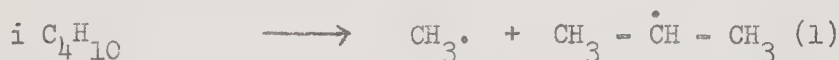
La pyrolyse de l'isobutane vers 500°C implique deux équations stoechiométriques primaires principales (par ordre d'importance décroissante) :



A l'instant initial, les résultats expérimentaux peuvent être essentiellement interprétés à l'aide d'un mécanisme radicalaire en chaînes longues, propagées par les processus homogènes :



et initiées par le processus homogène :



Les parois en Pyrex exercent sur la réaction une influence inhibitrice, qui est accrue par dépôt de KCl ou de PbO qui est d'autant plus marquée que la pression et la température sont plus basses.

Ces effets inhibiteurs de parois conduisent à penser que la terminaison des chaînes implique non seulement des processus homogènes, mais aussi la destruction hétérogène d'atomes libres H.

Au cours d'une expérience, des processus nouveaux (impliquant des produits moléculaires primaires) viennent compliquer le mécanisme réactionnel, comme le montre, en particulier, l'allure auto-inhibée de la pyrolyse de l'isobutane.

— : — : — : — : — : —

Chapitre II

LA PYROLYSE

DE

L'ISOPENTANE PUR^{*}

*

Ce travail a fait l'objet d'une communication au Symposium International "The Kinetics of Pyrolytic Reactions" d'Ottawa (Canada) en 1964 ⁽²⁾ et d'un mémoire en 1967 ⁽²⁵⁾.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - PRODUITS DE PYROLYSE DE L'ISOPENTANE.

L'analyse, par chromatographie gazeuse, montre que les produits principaux de pyrolyse de l'isopentane vers 500°C sont les suivants : hydrogène, méthane, éthane, propane, éthylène, propène, butènes (isobutène, butène-1, butènes-2 cis et trans), isopentènes (méthyl-3 butène-1 et méthyl-2 butène-2).

Nous n'avons pas pu mettre en évidence le troisième isopentène possible (méthyl-2 butène-1). En effet, dans nos conditions d'analyse, son temps de rétention est un peu supérieur seulement à celui de l'isopentane non pyrolysé, qui constitue l'essentiel de l'échantillon ; par suite de la "traînée" du pic, on est donc dans de très mauvaises conditions pour une analyse de traces. Sans pouvoir conclure de façon certaine à l'absence de cet isopentène parmi les produits de la réaction, on peut, par analogie avec d'autres chromatogrammes, estimer qu'il représente moins de 15 % de la quantité totale des isopentènes.

Une étude quantitative détaillée a été faite pour une pression initiale d'hydrocarbure de 25 mm Hg, à 480 et 521°C.

A 480°C, deux réacteurs en Pyrex ont été utilisés :

- un réacteur "vide" de 250 cc ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) n'ayant subi aucun traitement de parois ;
- un réacteur "garni" de baguettes de Pyrex ($s/v \approx 11 \text{ cm}^{-1}$), dont les parois ont été recouvertes d'oxyde de plomb PbO.

Seul, le premier réacteur a été utilisé à 521°C.

Tous les corps cités précédemment sont des produits primaires de la réaction, comme le montre, par exemple, la figure 7 (donnant les pressions partielles P des produits analysés en fonction du temps t).

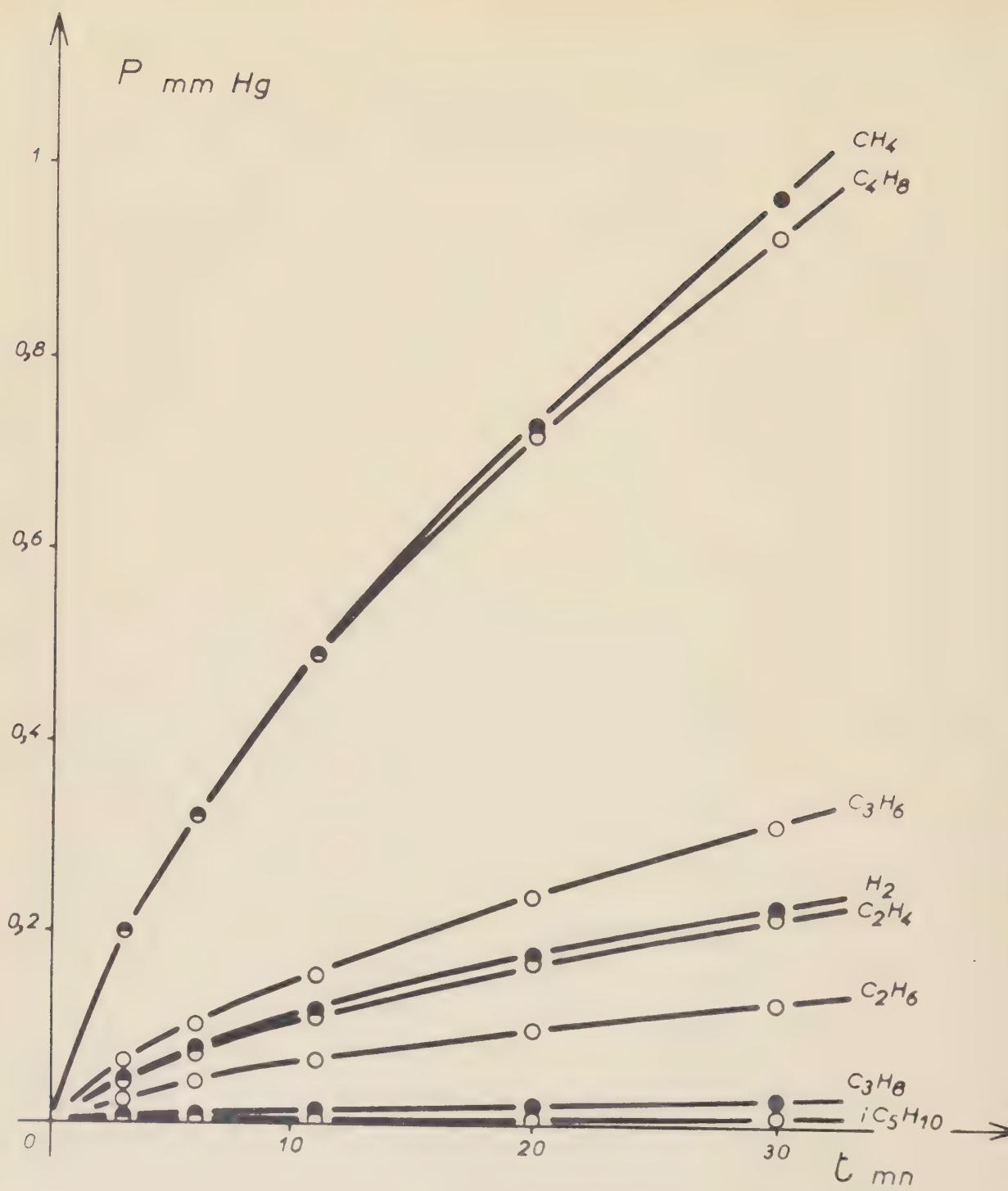
Les figures 8 et 9 donnent, en fonction du temps (et de l'avancement manométrique), la composition des produits primaires et principaux de la réaction, exprimée en pourcentage de chaque produit dans l'ensemble des produits dosés. On voit que cette composition varie peu au cours des premiers stades de la réaction. On peut donc facilement déterminer, par extrapolation, la composition à l'instant initial. Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Composition (en %) des produits primaires principaux
(à l'instant initial). $P_0 = 25$ mm Hg

T°C	Réacteurs en Pyrex	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	i C ₅ H ₁₀
480	s/v $\approx 0,8$ cm ⁻¹	8	33,9	4,5	0,9	7,6	10,9	33,9	0,2
480	s/v ≈ 11 cm ⁻¹ traité à PbO	7,5	34,1	4,5	0,9	7,9	10,8	34,1	0,2
521	s/v $\approx 0,8$ cm ⁻¹	8,8	32,5	4,2	0,5	9,1	12	32,5	0,4

Les valeurs des pourcentages données dans le tableau I permettent de faire, dans chacun des cas étudiés, un bilan en carbone et hydrogène et de calculer ainsi un rapport (H)/(C) ; la valeur de ce rapport doit être 2,40 si tous les produits formés par décomposition de l'isopentane sont effectivement dosés. On trouve 2,41 à 480°C et 2,40 à 521°C. L'accord avec la valeur théorique est donc bon.

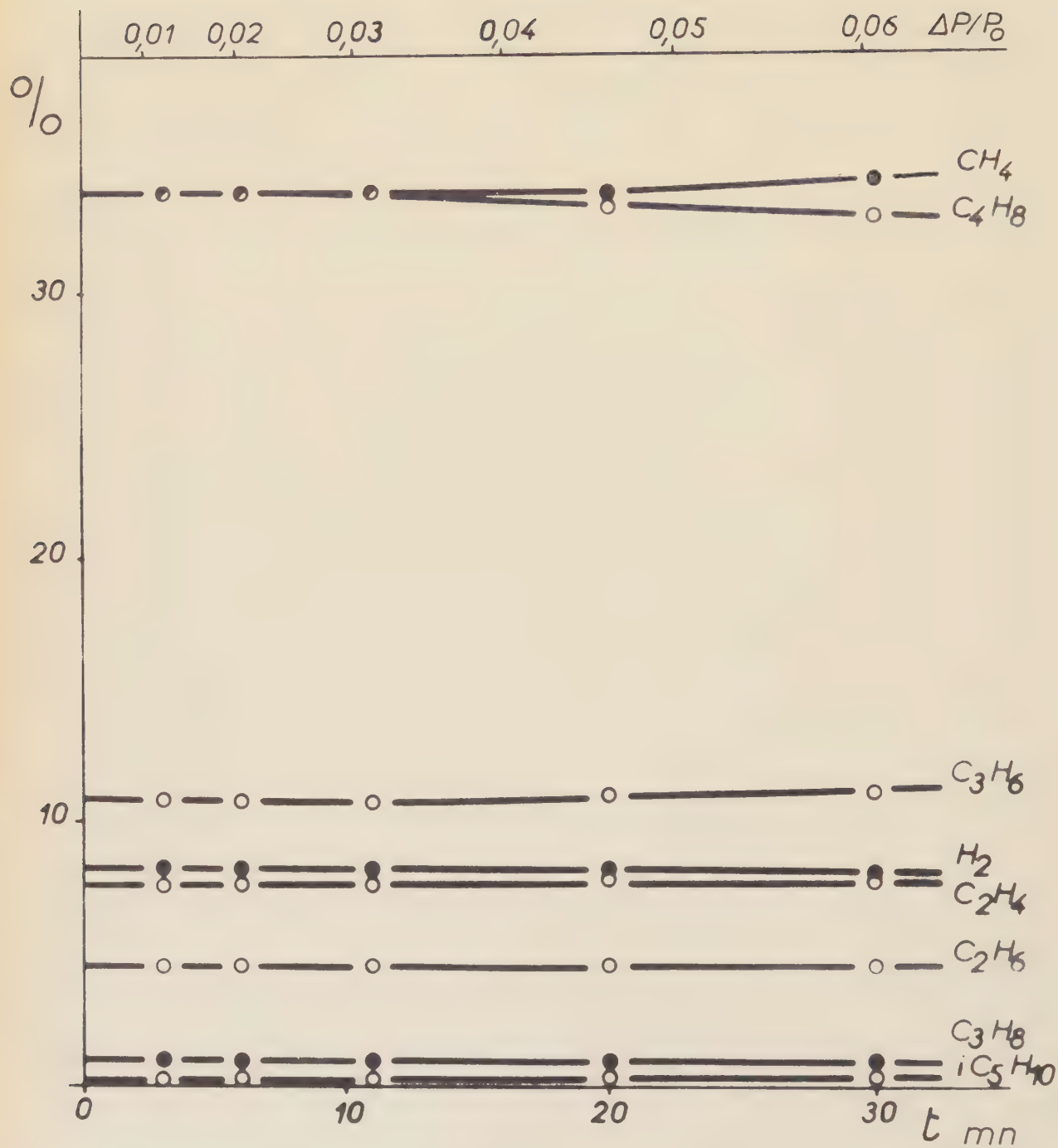


- Fig. 7 -

Formation des produits principaux
de pyrolyse de l'isopentane à 480°C.

Réacteur en Pyrex ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$)

$P_0 = 25 \text{ mm Hg}$

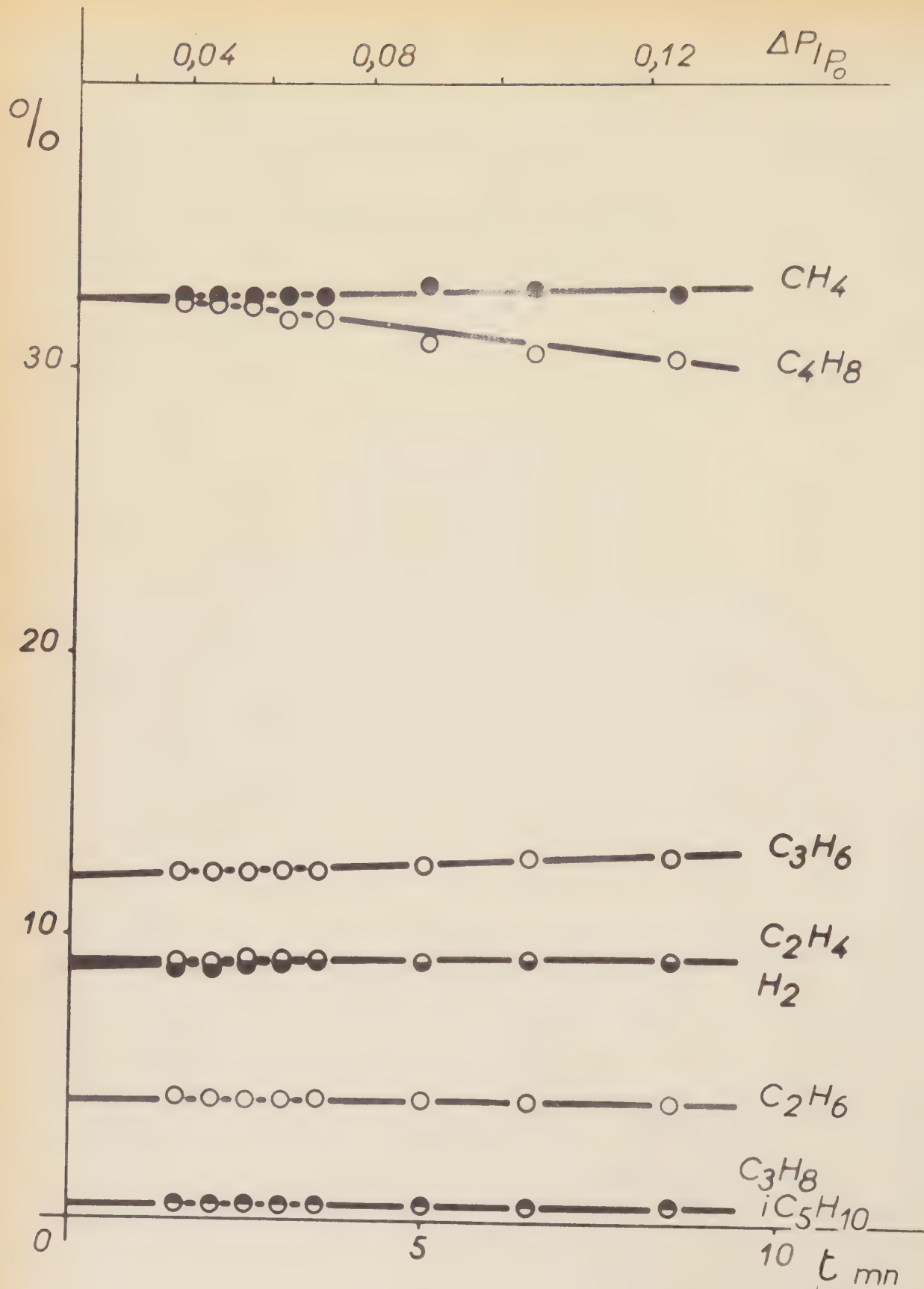


- Fig. 8 -

Composition des produits principaux
de pyrolyse de l'isopentane à 480°C.

Réacteur en Pyrex ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$)

$P_o = 25 \text{ mm Hg}$



- Fig. 9 -

Composition des produits principaux
de pyrolyse de l'isopentane à 521°C.

Réacteur en Pyrex ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$)

$P_o = 25 \text{ mm Hg}$

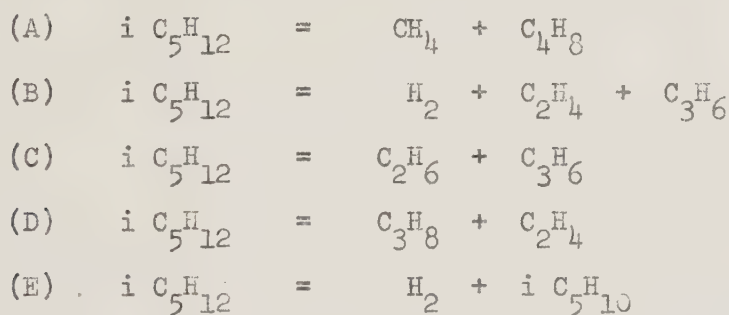
Les valeurs du tableau I sont compatibles avec les relations suivantes entre les pourcentages des produits dosés :

$$(\text{CH}_4) \approx (\text{C}_4\text{H}_8) \quad (a)$$

$$(\text{H}_2) + (\text{C}_3\text{H}_8) \approx (\text{C}_2\text{H}_4) + (i \text{ C}_5\text{H}_{10}) \quad (b)$$

$$(\text{H}_2) + (\text{C}_2\text{H}_6) \approx (\text{C}_3\text{H}_6) + (i \text{ C}_5\text{H}_{10}) \quad (c)$$

L'ensemble de ces relations suggère de représenter la formation des produits dosés à l'aide des cinq équations stoechiométriques suivantes :



Il y a bien compatibilité entre les cinq équations stoechiométriques précédentes et les trois relations (a), (b) et (c), donc avec les valeurs du tableau I. On peut déduire de ces valeurs les importances relatives des cinq équations écrites (cf. tableau II)*.

* Pour déterminer l'importance relative de l'équation (B), on peut prendre, comme base de calcul, soit la valeur de (C_2H_4) , soit celle de (C_3H_6) , soit celle de (H_2) . Le dosage de l'hydrogène étant moins précis que celui des autres corps (cf. Annexe), cette dernière hypothèse a été rejetée. Les valeurs données dans le tableau II ont été obtenues en prenant les moyennes des importances calculées respectivement dans chacune des deux autres hypothèses.

Tableau II

Importances relatives (en %) des stoechiométries primaires principales
(à l'instant initial). $P_0 = 25 \text{ mm Hg}$

T°C	Réacteurs en Pyrex	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
480	$s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$	73,6	14,2	9,8	2,0	0,4
480	$s/v \approx 11 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO	73,6	14,2	9,8	2,0	0,4
521	$s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$	71,0	17,0	9,1	1,1	0,9

On note que les importances relatives des stoechiométries primaires principales de décomposition de l'isopentane ne sont pas affectées par un changement notable dans l'étendue et la nature des parois du réacteur.

Remarques

a) Composition des butènes.

Dans tout ce qui précède, il n'a pas été fait de distinction entre les différents butènes isomères. Le tableau III donne la composition que nous avons trouvée dans un échantillon prélevé à faible avancement (pour une pression initiale d'isopentane de 25 mm Hg).

Tableau III

Composition (en %) des butènes

T°C	Isobutène	Butène-1	Butène-2 cis	Butène-2 trans
480	64,0	2,6	11,1	22,3
521	65,5*		11,6	22,9

* Le rapport isobutène/butène-1 n'a pas été déterminé à 521°C.

b) Composition des isopentènes.

A 480°C, comme à 521°C, on trouve, à faible avancement :

$$\frac{(\text{méthyl-3 butène-1})}{(\text{méthyl-2 butène-2})} \approx 0,08$$

c) Traces.

L'analyse chromatographique décèle également la formation de traces d'isobutane et de butane n-. A très faible avancement, l'isobutane représente environ 0,012 % (à 480°C) ou 0,016 % (à 521°C) des produits dosés ; les traces de butane n- ne sont pas dosables.

d) Justification et limites de la méthode manométrique.

Les résultats des analyses montrent que la méthode manométrique peut être employée pour suivre la décomposition thermique de l'isopentane. En effet, dans les premiers instants de la réaction, la décomposition d'une molécule d'isopentane donne, en moyenne, 2,14 (à 480°C) ou 2,18 (à 521°C) molécules de produits gazeux.

Mais on voit également que le coefficient de proportionnalité entre l'avancement de la réaction et l'augmentation de pression dépend un peu de la température. Il est probable qu'il varie aussi un peu avec la pression initiale. Ces faits introduisent quelque incertitude dans des déterminations manométriques de l'ordre initial et de l'énergie d'activation de la réaction.

Mais l'emploi de la méthode manométrique est parfaitement justifié quand il s'agit de comparer des résultats obtenus à pression initiale et température constantes. Ceci est valable, en particulier, dans le cas de la recherche d'effets de parois, puisque, ainsi qu'on a pu le constater à 480°C, la modification de l'étendue et de la nature des parois du réacteur ne change pas les importances relatives des différentes stoechiométries.

B - RECHERCHE D'EFFETS DE PAROIS.

Nous avons étudié, par la méthode manométrique, l'influence éventuelle de divers types de parois de réacteurs sur la vitesse initiale* de pyrolyse de l'isopentane. Certains des résultats ainsi obtenus ont été contrôlés par analyse.

1 - Etude manométrique.

Cette étude a été faite essentiellement dans des réacteurs en Pyrex, à une pression initiale d'isopentane de 25 mm Hg et à des températures comprises entre 480 et 552°C.

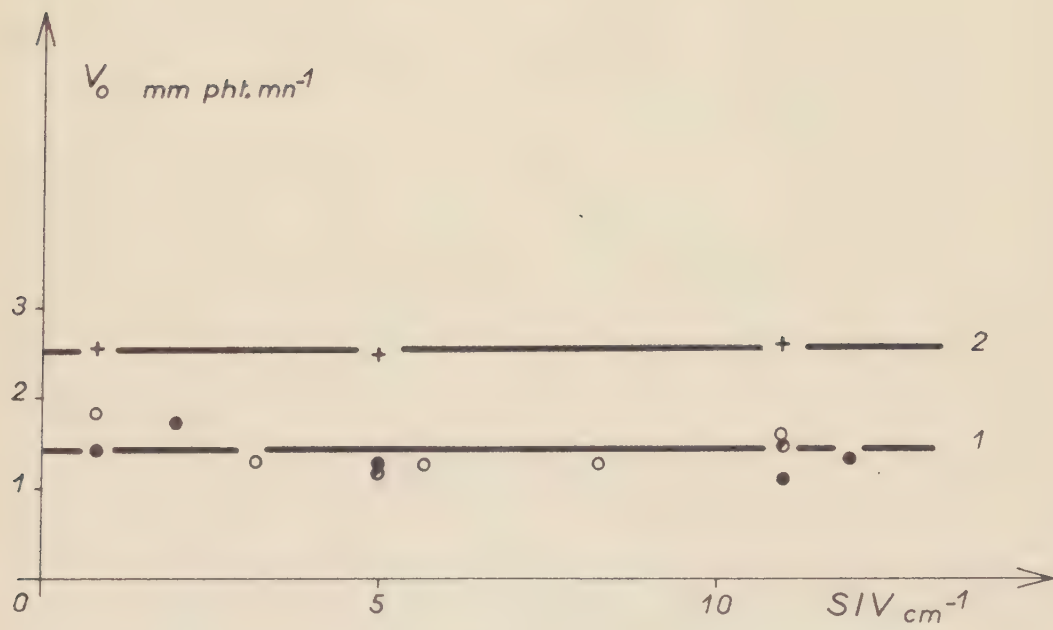
La figure 10 (droite 1) montre qu'à 480°C, la vitesse initiale V_0 de la réaction est pratiquement indépendante de l'étendue des parois en Pyrex et n'est pratiquement pas modifiée par le dépôt de PbO ou de KCl sur les parois du réacteur.

De même, à 490 ou 552°C, la vitesse initiale V_0 reste pratiquement constante, lorsque le rapport s/v du réacteur en Pyrex varie (cf. par ex. fig. 10, droite 2).

Remarque : cas de réacteurs en silice.

BRYCE et CHRYSOCHOOS (²⁶) ont signalé, en 1963, un important effet accélérateur de parois en silice sur la pyrolyse de l'isopentane, à 490°C et vers 100 mm Hg de pression initiale. Cherchant à reproduire ces expériences, nous avons utilisé trois réacteurs en silice : l'un "vide" ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$), les deux autres "garnis" de tubes de silice bordés à la flamme ($s/v \approx 5$ et 14 cm^{-1} respectivement). A 490°C et dans un domaine de pression initiale d'isopentane compris entre 10 et 100 mm Hg, nous n'avons pas retrouvé les importants effets accélérateurs signalés par ces auteurs.

* La vitesse initiale V_0 de la réaction a été déterminée graphiquement en mesurant la pente de la tangente à l'origine de la courbe $\Delta P = f(\text{temps})$. Les valeurs de V_0 portées sur les figures ont subi la correction d'espace mort.



- Fig. 10 -

Influence du rapport s/v du réacteur
sur la vitesse initiale V_0 de pyrolyse de l'isopentane.

$$P_c = 25 \text{ mm Hg}$$

(1) $T = 480^\circ\text{C}$:

- Pyrex
- Pyrex traité à PbO
- Pyrex traité à KCl

(2) $T = 490^\circ\text{C}$:

- + Pyrex

La vitesse de pyrolyse dans un réacteur "vide" en silice est égale, dans les mêmes conditions de température et de pression, à la vitesse de pyrolyse dans un réacteur "vide" en Pyrex. Dans les réacteurs "garnis" en silice, les expériences, difficilement reproductibles, font apparaître un effet légèrement inhibiteur des parois.

2 - Etude analytique.

L'étude manométrique précédente a été complétée par une étude analytique, par chromatographie gazeuse, dans les deux cas extrêmes mis en évidence par la figure 10 (droite 1).

La figure 11 donne, en fonction du temps, la pression partielle d'isopentane décomposé* dans les deux réacteurs étudiés. Les vitesses initiales de pyrolyse de l'hydrocarbure ne diffèrent que de 10 % environ ; cette différence est trop faible pour être significative.

*

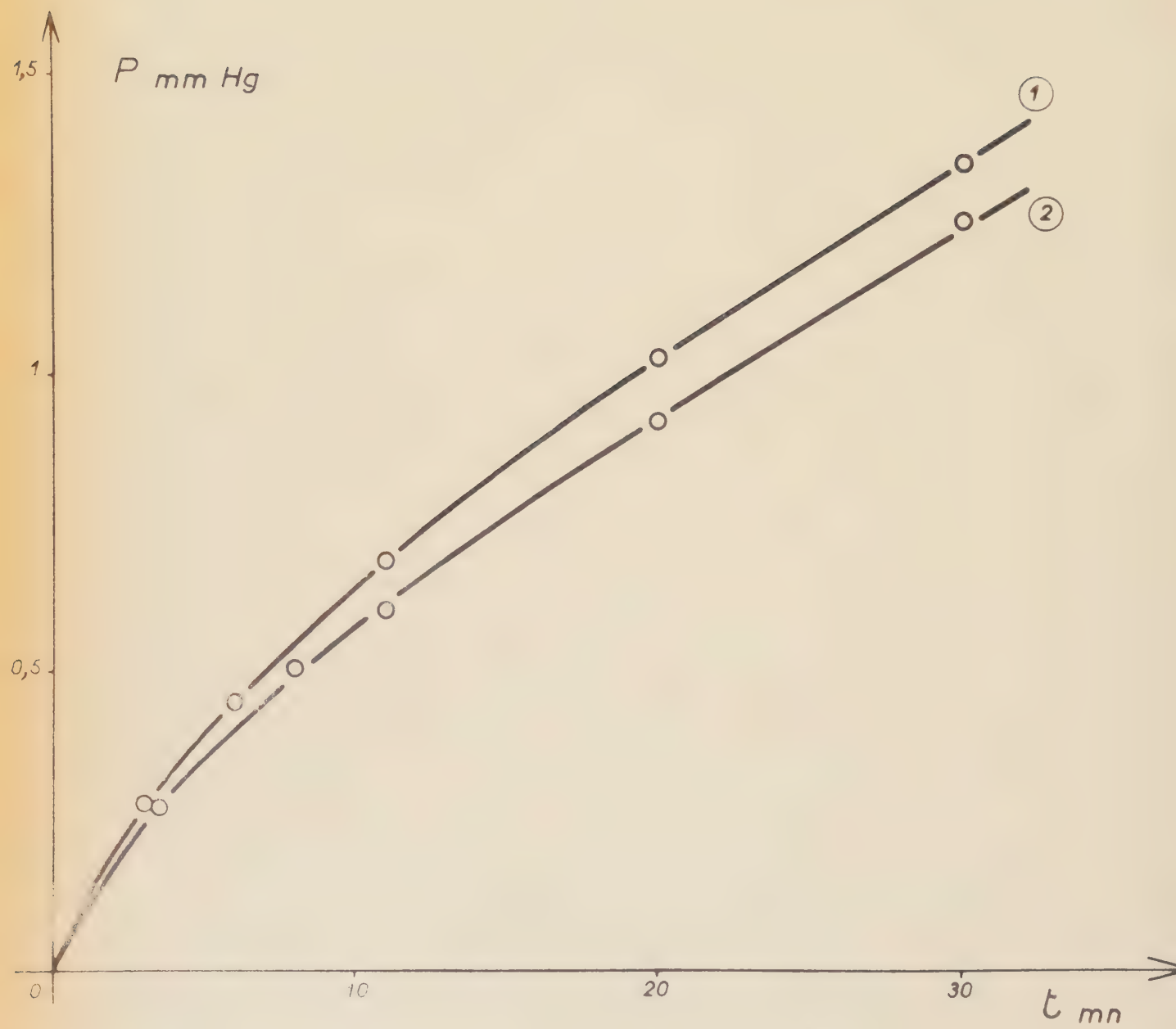
*

En résumé, l'étude manométrique aussi bien que l'étude analytique ne mettent pas en évidence d'effets notables (accélérateurs ou inhibiteurs) de parois en Pyrex, traitées ou non. On ne décèle pas, non plus, les effets accélérateurs importants signalés par ERYCE et CHRYSOCHOOS (²⁶) dans le cas de parois en silice.

C - VITESSE INITIALE DE PYROLYSE DE L'ISOPENTANE.

Etant donné que plusieurs équations stoechiométriques sont nécessaires pour représenter la réaction, la détermination de l'ordre initial global n_0 et de l'énergie d'activation globale E_0 ne peut pas être d'un grand secours pour préciser le mécanisme d'une réaction aussi complexe.

* Cette pression partielle est facilement déduite des résultats de l'analyse chromatographique des produits de la réaction ; elle a subi préalablement une correction d'espace mort.



- Fig. 11 -

Pression P d'isopentane décomposé
en fonction du temps t.

$T = 480^{\circ}\text{C}$; $P_0 = 25 \text{ mm Hg}$

(1) Réacteur en Pyrex "vide" ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$)

(2) Réacteur en Pyrex "garni" ($s/v \approx 11 \text{ cm}^{-1}$) traité à PbO

De nos résultats expérimentaux manométriques, on peut toutefois déduire les caractéristiques cinétiques approximatives de la pyrolyse de l'isopentane à l'instant initial, dans certaines conditions.

A 510°C et entre 10 et 80 mm Hg de pression initiale, l'ordre initial global n_0 est compris entre 1,3 et 1,4 (cf. ²⁵).

Entre 480 et 550°C et pour une pression initiale d'isopentane de 25 ou 50 mm Hg, l'énergie d'activation globale E_0 est voisine de 57 kcal/mole (cf. ²⁵).

INTERPRETATION ET DISCUSSION

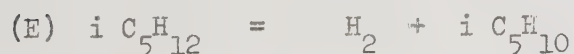
Nous venons de voir que, vers 500°C et 25 mm Hg de pression initiale, des parois en Pyrex, traitées ou non, n'ont pratiquement pas d'influence sur la vitesse initiale de décomposition thermique de l'isopentane. Nous pensons donc que, dans de telles conditions, la pyrolyse de l'isopentane pur est une réaction essentiellement homogène.

Par ailleurs, la pyrolyse de l'isopentane peut être ralentie par certaines substances (propène ou NO) ⁽¹⁴⁾ ; ceci prouve déjà que cette réaction relève, en partie du moins, d'un mécanisme en chaînes par radicaux libres. Nous avons montré ⁽²⁾ ⁽⁴⁾ qu'il est même possible d'inhiber cette pyrolyse de façon pratiquement totale ; ce fait expérimental prouve clairement que tout processus moléculaire éventuel de décomposition est négligeable devant la réaction en chaînes de pyrolyse de l'isopentane.

Nous pensons donc que, dans nos conditions expérimentales, la pyrolyse de l'isopentane pur est, essentiellement, une réaction homogène et radicalaire en chaînes.

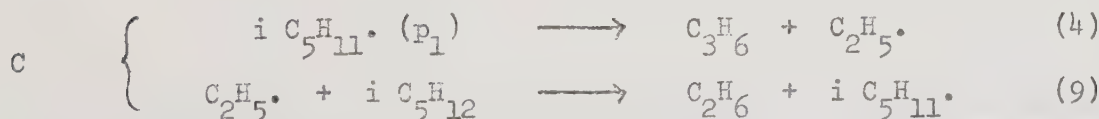
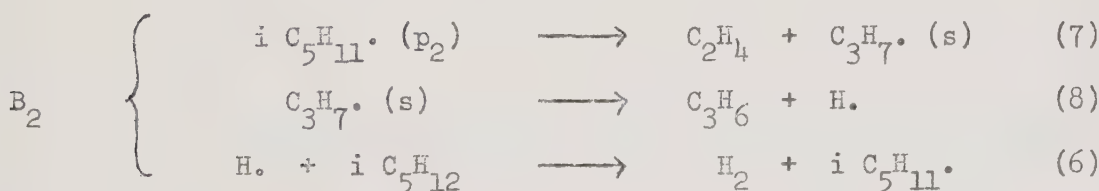
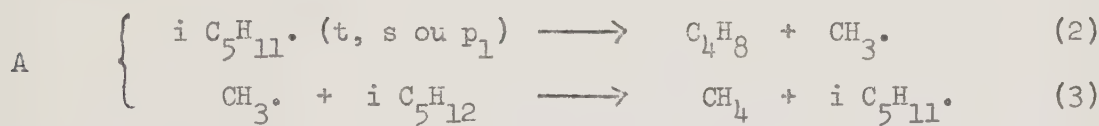
1 - Processus de propagation des chaînes.

Rappelons qu'à l'instant initial et vers 500°C, la pyrolyse de l'isopentane peut être essentiellement représentée à l'aide des cinq équations stoechiométriques suivantes (par ordre d'importance décroissante) :



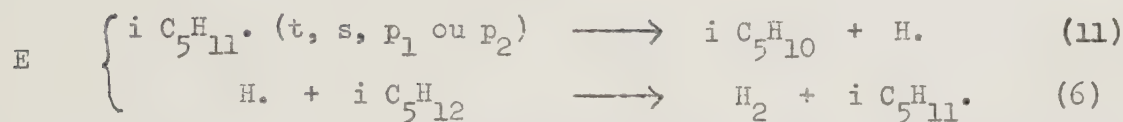
Rappelons aussi que les butènes (C_4H_8) formés dans l'équation (A) représentent un mélange de : isobutène, butène-1, butènes-2 cis et trans et que les isopentènes de l'équation (E) sont essentiellement constitués de méthyl-3 butène-1 et de méthyl-2 butène-2 (sans qu'il soit possible de conclure, de façon certaine, à l'absence de méthyl-2 butène-1).

Ces résultats analytiques peuvent s'interpréter à l'aide de dix processus de propagation ; ceux-ci sont groupés ci-dessous de façon à mettre en évidence les six sortes de "maillons"^{**} qui composent la chaîne cinétique globale et qui conduisent aux cinq^{**} équations stoechiométriques précitées.

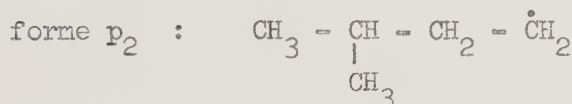
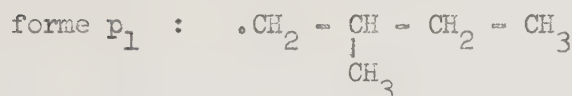
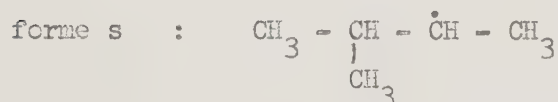
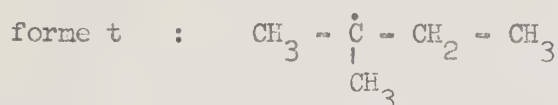


* Les processus (4) (6) et (7) sont communs à plusieurs sortes de "maillons" de propagation et se trouvent, par suite, écrits plusieurs fois (2 ou 3).

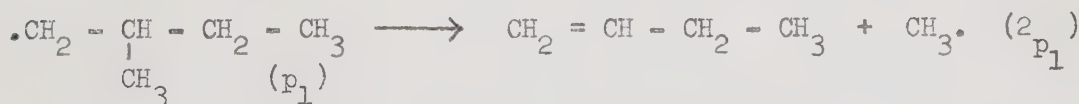
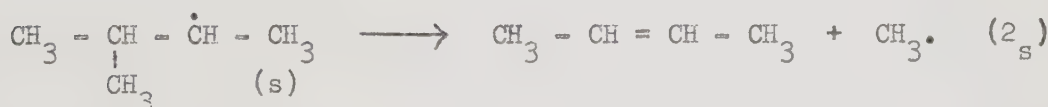
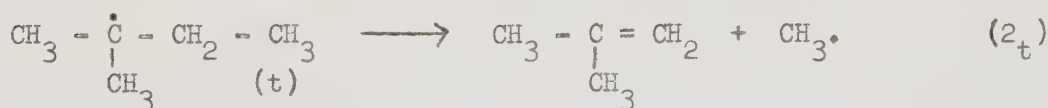
** Les six sortes de "maillons" conduisent seulement à cinq stoechiométries, car les deuxième et troisième "maillons" B_1 et B_2 mènent à la même stoechiométrie (B).



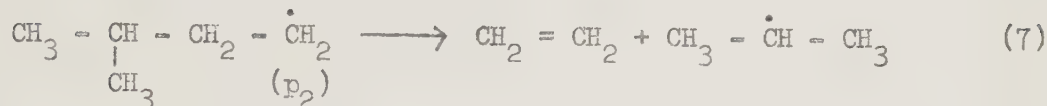
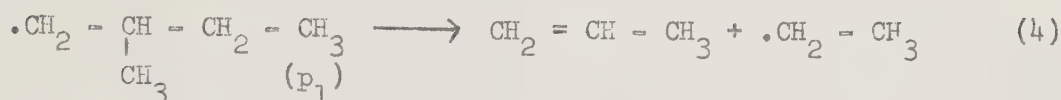
Les radicaux libres $i \text{ C}_5\text{H}_{11}\cdot$ qui apparaissent, au cours de la propagation, dans les processus (3), (6), (9) et (10), peuvent être sous l'une ou l'autre des quatre formes suivantes :



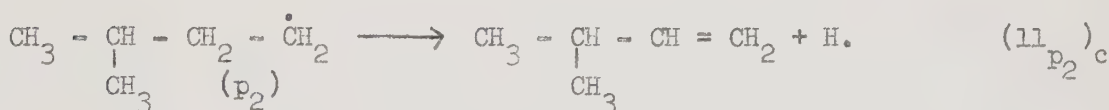
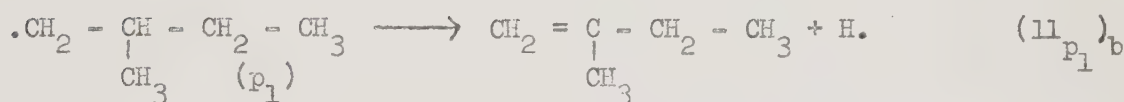
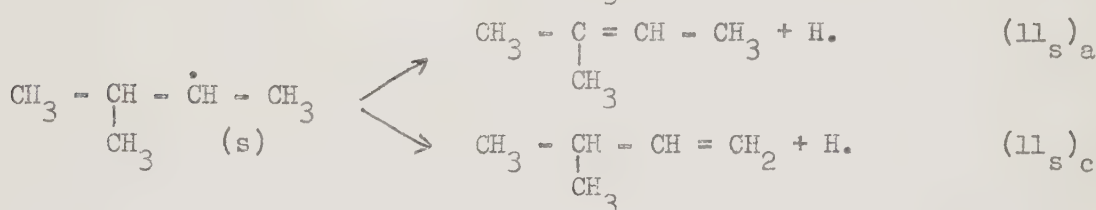
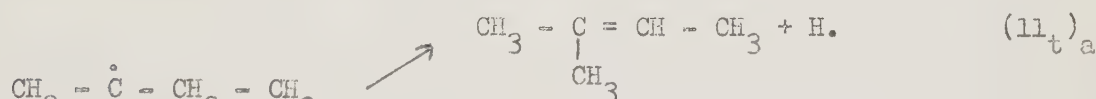
Le processus (2) comporte donc, en fait, trois variantes :



Les processus (4) et (7) sont explicités ci-dessous :



Quant au processus (11), il comporte, a priori, six variantes :

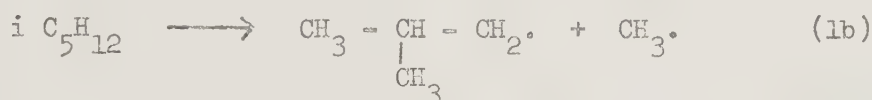


On voit que les processus de propagation que nous avons écrits et qui sont les plus simples que l'on puisse imaginer, permettent de rendre compte de la composition chimique complexe des produits primaires principaux de pyrolyse de l'isopentane.

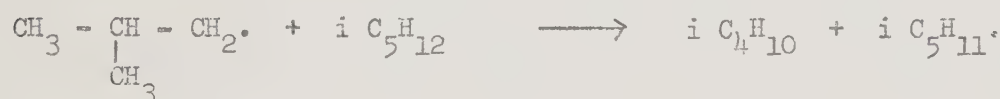
Le fait que les butènes et le méthane soient les produits de décomposition les plus abondants, indique que les processus (2) et (3) sont les processus de propagation les plus fréquents. Au contraire, le processus (11) est certainement le processus de propagation le moins fréquent, puisque les isopentènes sont les produits de décomposition de l'isopentane les moins abondants.

2 - Processus d'initiation et de terminaison des chaînes.

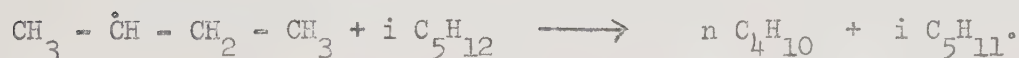
Il est très vraisemblable que les chaînes sont essentiellement initiées par des processus homogènes et monomoléculaires de décomposition thermique de l'isopentane par rupture d'une liaison C - C :



Ces deux derniers processus d'initiation seraient suivis de processus de transfert :



ou :



ou :



Quant à la terminaison des chaînes, elle implique essentiellement des processus homogènes de destruction, deux à deux, de porteurs de chaînes : $i\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot$ (t, s, p₁ ou p₂), $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ (s), $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$, $\text{H}\cdot$. Mais il nous paraît difficile de dire quels sont ceux de ces processus qui sont les plus importants. Cependant, le fait que l'ordre initial global n₀ de la réaction soit compris entre 1,3 et 1,4 indique que le processus de terminaison : $2 i\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot \longrightarrow$ produits, n'est pas prépondérant, car il conduirait à un ordre initial global de 0,5 (²¹).

Certains processus d'initiation (et de transfert) ou de terminaison peuvent donner naissance à des traces de produits différents de ceux qui se forment dans les processus de propagation des chaînes. Il est possible que les traces d'isobutane et de butane n -, décelées par chromatographie, proviennent de tels processus.

Remarque.

Au cours d'une expérience, des processus nouveaux (impliquant des produits moléculaires primaires) viennent compliquer le mécanisme fondamental (à l'instant initial) de pyrolyse de l'isopentane, comme le montrent l'allure auto-inhibée de la réaction et la différence très nette entre nos résultats analytiques (à 480 et 521°C) à faible avancement et ceux (à 510°C), de BRYCE et CHRYSOCHOCS (²⁶) à 42 % d'avancement.

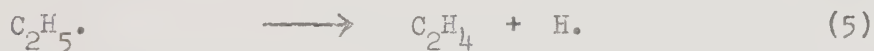
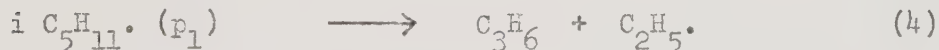
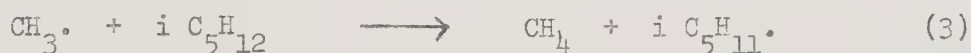
C'est pourquoi nous avons toujours cherché, dans ce travail, à déterminer les caractéristiques chimiques et cinétiques de la réaction à l'instant initial, c'est-à-dire dans les conditions où les phénomènes sont les plus simples et sont, par suite, susceptibles d'être interprétés par un nombre limité de processus élémentaires.

C O N C L U S I O N

La pyrolyse de l'isopentane vers 500°C implique cinq équations stoechiométriques primaires principales (par ordre d'importance décroissante) :



A l'instant initial, cette réaction complexe peut être essentiellement représentée par un mécanisme homogène en chaînes longues, propagées par les processus suivants :



A un instant quelconque, des processus nouveaux (impliquant des produits moléculaires primaires) viennent compliquer le mécanisme réactionnel, comme le montre, en particulier, l'allure auto-inhibée de la pyrolyse de l'isopentane.



Chapitre III

LA PYROLYSE

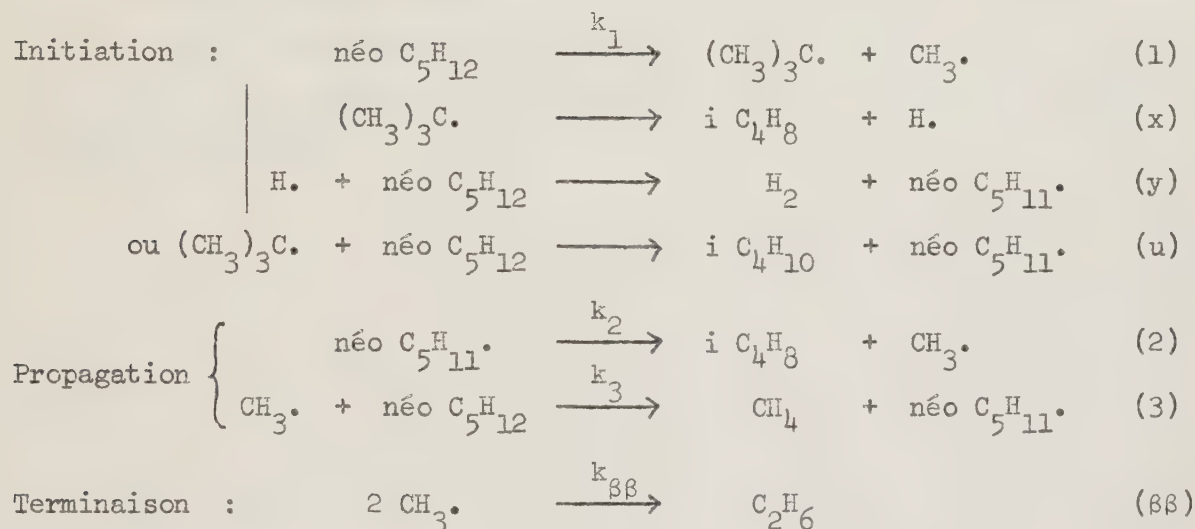
DU

NEOPENTANE PUR*

*

Ce travail a été résumé dans une note en 1968 (²⁷) et dans une communication au Symposium International "Gas Kinetics" de Szeged (Hongrie) en 1969 (²⁸).

ENGEL, COMBE, LETORT et NICLAUSE (¹²) ont étudié, par la méthode manométrique, la pyrolyse du néopentane. Le mécanisme radicalaire en chaînes longues suivant rend compte des caractéristiques cinétiques globales de la réaction à l'instant initial :



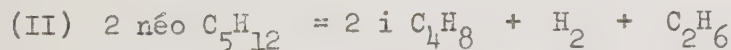
Si l'on suppose que le processus d'initiation (1) est d'ordre 1 et que celui de terminaison ($\beta\beta$) est d'ordre 2, ce mécanisme rend compte de l'ordre initial global $n_o = 3/2$, qui a été déterminé manométriquement (¹²) et qui doit représenter l'ordre de production de CH_4 (ou de $\text{i C}_4\text{H}_8$) :

$$\left[\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} \right]_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0^{3/2}$$

D'après ce schéma simple, la pyrolyse du néopentane impliquerait l'équation stoechiométrique primaire principale :



et les équations stoechiométriques primaires mineures :



Enfin, on s'attendrait à avoir :

$$\left[\frac{d (H_2)}{dt} \right]_0 + \left[\frac{d (i C_4 H_{10})}{dt} \right]_0 = \left[\frac{d (C_2 H_6)}{dt} \right]_0 = k_1 (\text{néo } C_5 H_{12})_0$$

Nous avons cherché à confronter ces prévisions à l'expérience en utilisant la chromatographie gazeuse pour étudier la pyrolyse du néopentane à faible avancement.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

La réaction a été étudiée à l'aide d'un montage statique, dans des réacteurs en Pyrex (généralement "vides" : $s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$), entre 450 et 530°C et à des pressions initiales comprises entre 25 et 200 mm Hg.

1 - L'analyse, par chromatographie gazeuse, montre que l'équation (I) représente bien la stoechiométrie primaire principale de pyrolyse du néopentane (fig. 12).

On note toutefois un léger excès (croissant avec l'avancement) du méthane sur l'isobutène.

En accord avec le mécanisme précité, il apparaît primairement de petites quantités d'hydrogène et d'éthane et des traces d'isobutane (fig. 13).

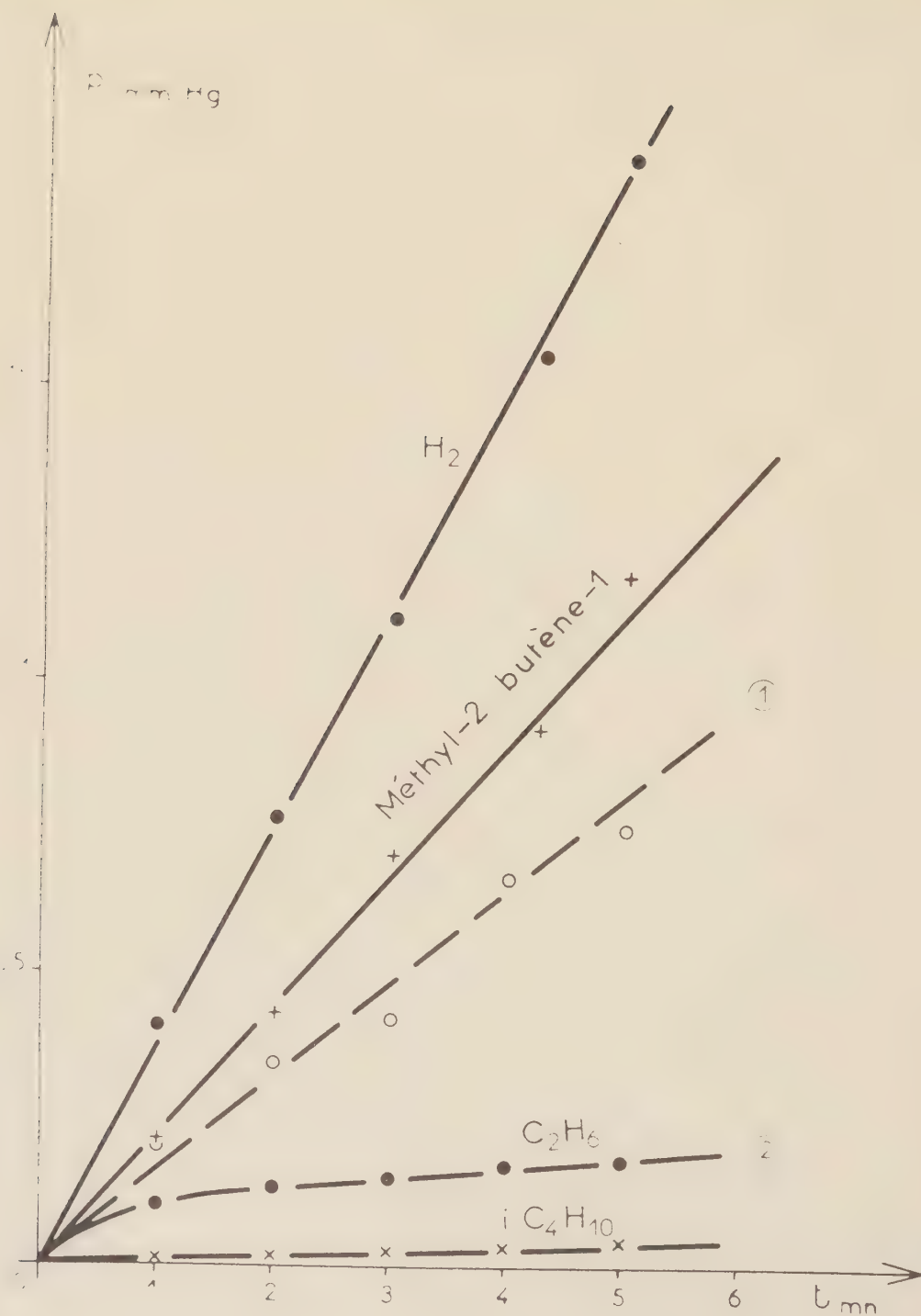
Mais il se forme aussi primairement de petites quantités de méthyl-2 butène-1 (fig. 13).

La vitesse initiale d'apparition de H_2 est nettement supérieure à celle de formation de C_2H_6 . Les vitesses initiales d'apparition des produits primaires mineurs sont compatibles avec la relation suivante [fig. 13, courbes (1) et (2)] :

$$\left[\frac{d(\text{H}_2)}{dt} \right]_0 = \left[\frac{d(\text{méthyl-2 butène-1})}{dt} \right]_0 + \left[\frac{d(i\text{C}_4\text{H}_{10})}{dt} \right]_0 \approx \left[\frac{d(\text{C}_2\text{H}_6)}{dt} \right]_0$$

Ceci nous conduit à ajouter aux équations (II) et (III) la nouvelle stoechiométrie primaire mineure :





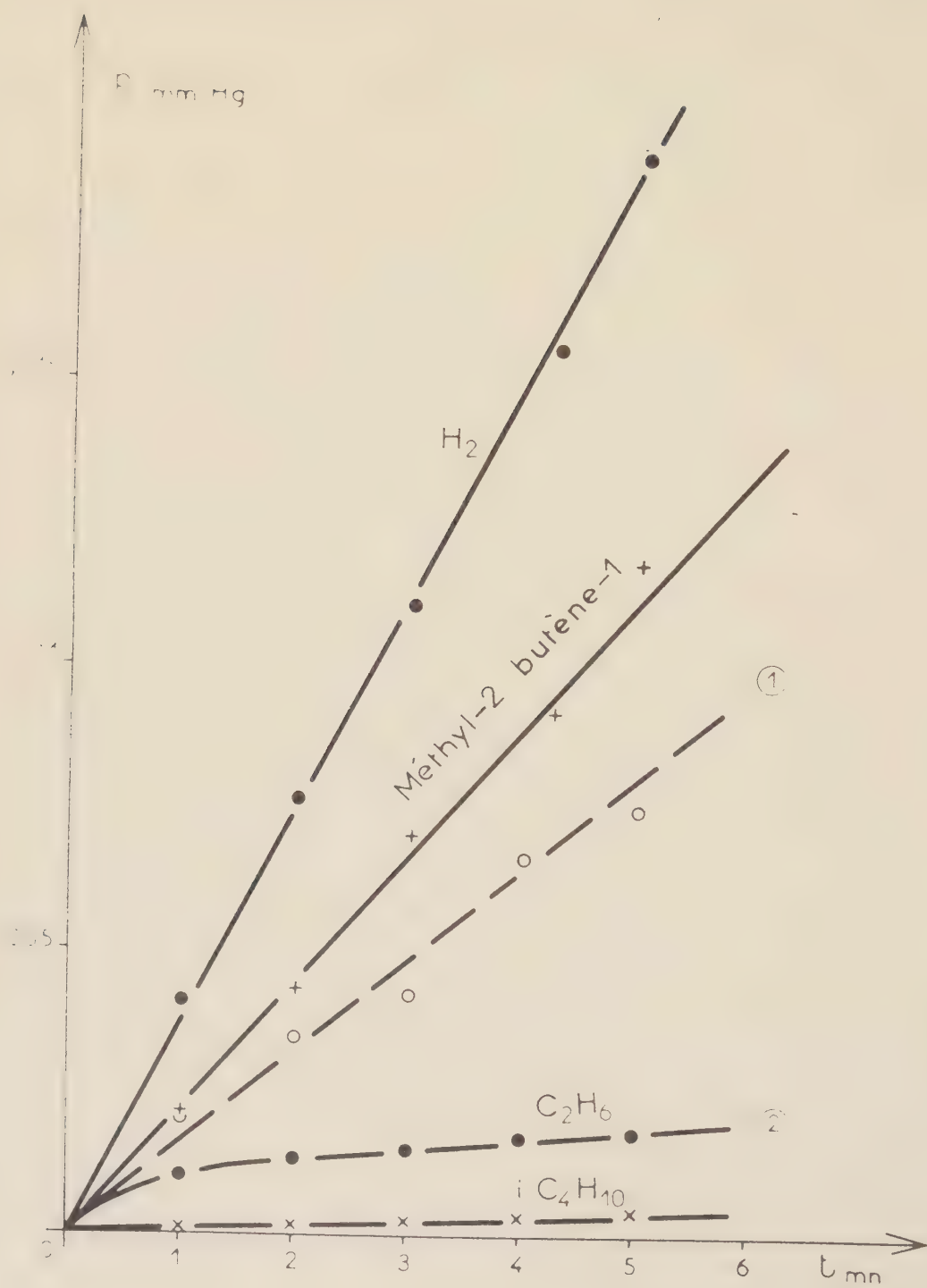
- Fig. 12 -

Formation des produits primaires principaux
de pyrolyse du néopentane.

$T = 495^{\circ}\text{C}$; $P_0 = 100 \text{ mm Hg}$

$\circ \text{ CH}_4$ }
 $\Delta \text{ i C}_4\text{H}_8$ } réacteur en Pyrex "vide" ($s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$)

$\bullet \text{ CH}_4$ }
 $\blacktriangle \text{ i C}_4\text{H}_8$ } réacteur en Pyrex "garni" ($s/v \approx 11 \text{ cm}^{-1}$) traité à PbO



- Fig. 13 -

Formation des produits primaires mineurs
de pyrolyse du néopentane.

$$T = 495^{\circ}\text{C} \quad ; \quad P_{\text{O}} = 100 \text{ mm Hg}$$



Il paraît actuellement difficile de préciser avec certitude les processus "accessoires" responsables de cette stoechiométrie (IV)*. Notons que, comme la réaction (I), la réaction (IV) est inhibée par le propène ; en ajoutant une quantité suffisante de cette oléfine, on parvient même à supprimer presque totalement la production primaire de méthyl-2 butène-1.

On note aussi la formation de traces d'éthylène, de propène, de méthyl-2 butène-2, d'isoprène et d'allène. Mais les vitesses initiales de production de ces traces sont faibles par rapport à celles d'apparition de H_2 , de C_2H_6 et de méthyl-2 butène-1. Enfin, si on ne décèle pas de traces appréciables de diméthyl-2,2 butane, on observe, par contre, la formation de traces de diméthyl-2,5 hexadiène-1,5

2 - D'après ce qui précède,

$$v_o = \left[\frac{d \left[(H_2) - (\text{méthyl-2 butène-1}) + (i C_4H_{10}) \right]}{dt} \right]_0 \approx \left[\frac{d (C_2H_6)}{dt} \right]_0$$

doit représenter très sensiblement la vitesse initiale du processus d'initiation (1) : $k_1 (\text{néo } C_5H_{12})_0$.

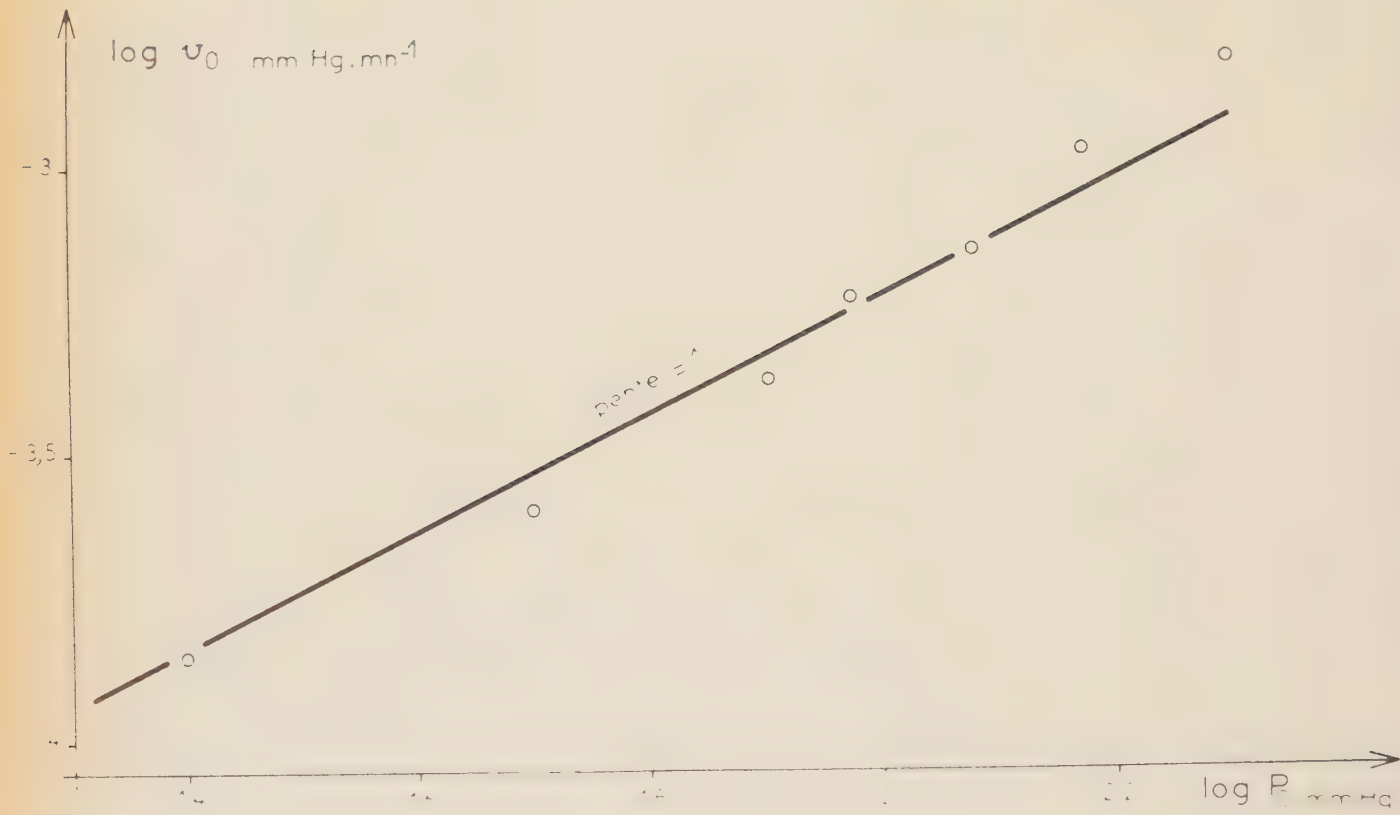
En raison de l'allure très fortement auto-inhibée de la formation de C_2H_6 , nous avons déterminé l'ordre initial du processus (1) par une méthode d'extrapolation à partir de la courbe (2) de la figure 13 ou en prenant comme mesure de v_o la pente de la tangente à l'origine de la courbe (1) de la figure 13.

L'expérience montre que le processus (1) est d'ordre voisin de 1 (fig. 14).

Entre 450 et 530°C, sa constante de vitesse $k_1 = \frac{v_o}{(\text{néo } C_5H_{12})_0}$ est sensiblement donnée par la relation [fig. 15, droite (a)] :

$$k_1 \approx 10^{16,8} \cdot \exp \left(- \frac{82\,000}{RT} \right) \text{ s}^{-1} \quad (A)$$

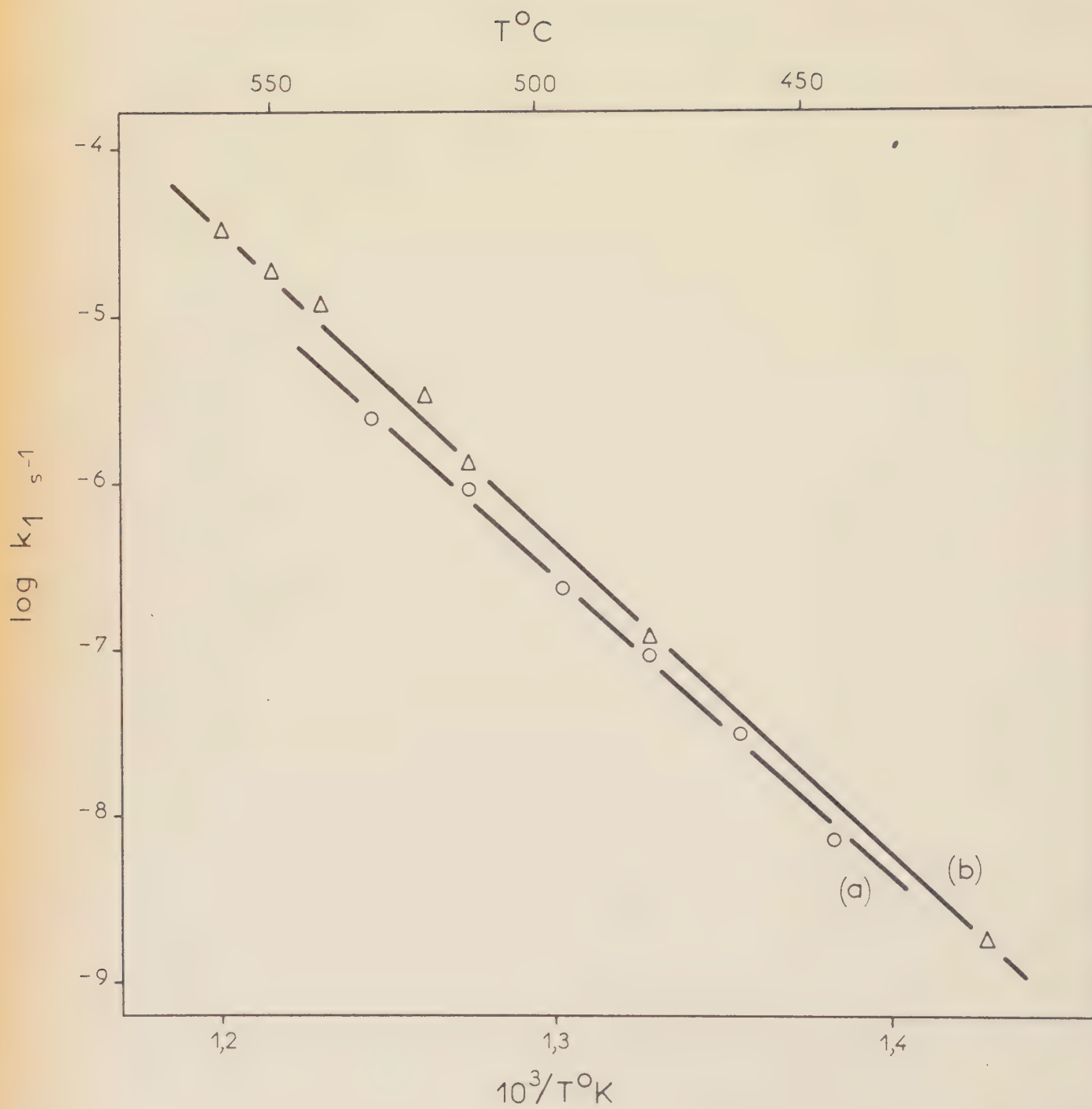
* De telles complications ont déjà été observées dans la pyrolyse en chaînes de l'acétaldéhyde (29).



- Fig. 14 -

Influence de la pression initiale P_0 de néopentane
sur la vitesse initiale v_0 du processus d'initiation.

$T = 480^{\circ}\text{C} \quad ; \quad 25 < P_0 \text{ mm Hg} < 200$



- Fig. 15 -

Influence de la température T
sur la constante de vitesse k_1 du processus d'initiation (1).

(a) présent travail : $E_1 \approx 82$ kcal/mole

(b) d'après PURNELL et coll. (³⁸) : $E_1 \approx 85,8$ kcal/mole

Cette expression diffère un peu de celle obtenue par TSANG (30) à beaucoup plus haute température (vers 900°C) et par une méthode très différente (tube à onde de choc, en présence de toluène) :

$$k_1 \approx 10^{16,1} \cdot \exp\left(-\frac{78\,200}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

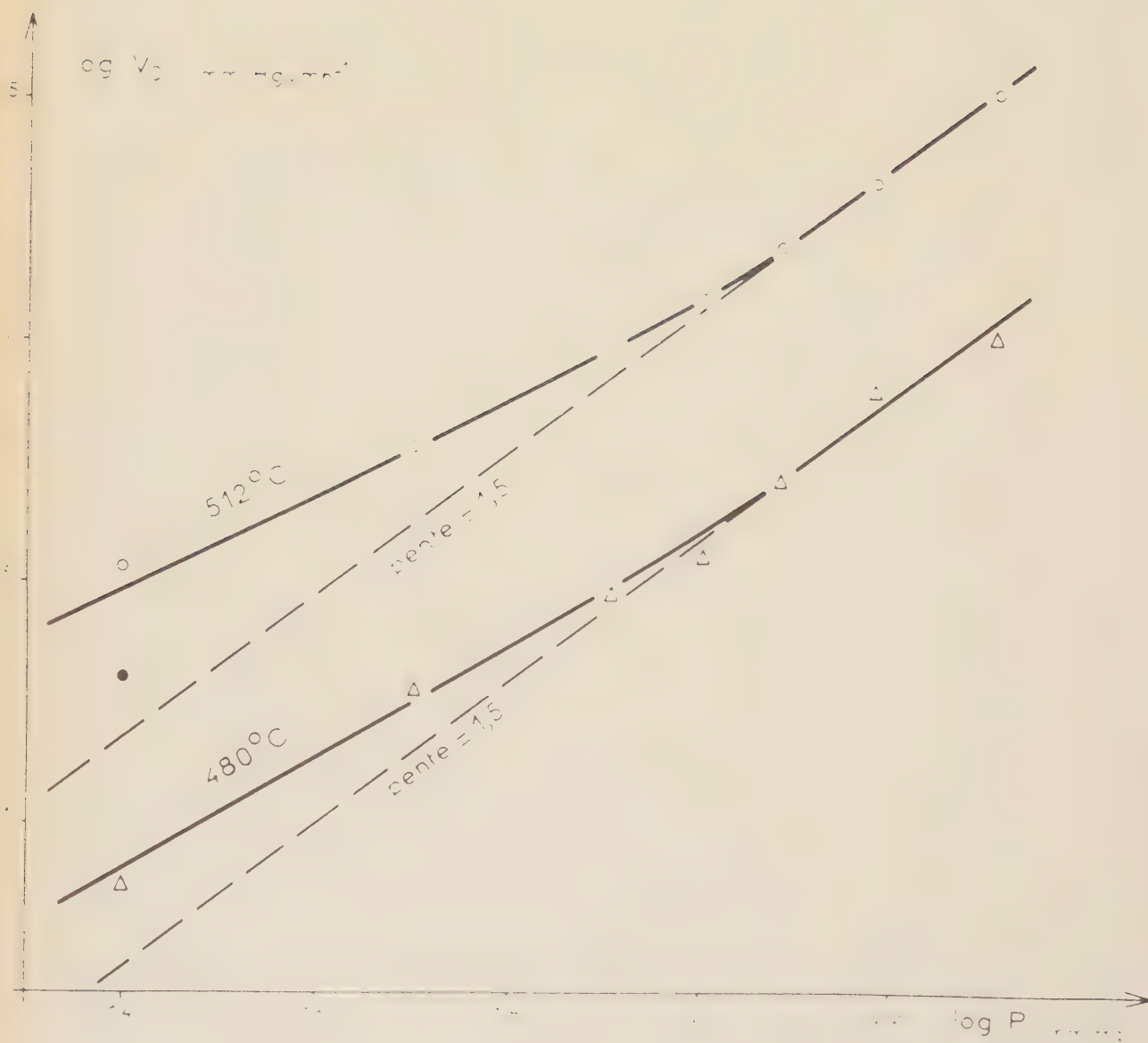
3 - La pyrolyse du néopentane selon (I) a une allure fortement auto-inhibée (fig. 12). Aussi avons-nous généralement déterminé la vitesse initiale V_0 de formation du méthane par une méthode d'optimisation au moyen d'un calculateur électronique (cf. ci-dessous : "Remarque").

Cette vitesse initiale V_0 est pratiquement indépendante du rapport s/v du réacteur ($0,9 \leq s/v \text{ cm}^{-1} \leq 11$) ; le dépôt de PbO sur les parois n'affecte sensiblement pas non plus V_0 (fig. 12). La réaction apparaît donc comme essentiellement homogène dans nos conditions expérimentales.

Des expériences systématiques, effectuées à 480 et 512°C, montrent que l'ordre initial global n_0 de production de CH_4 augmente un peu avec la pression initiale de néopentane et tend vers 3/2 ; cette valeur est pratiquement atteinte à partir de 100 mm Hg environ (fig. 16), en accord avec la détermination manométrique de ENGEL et al. (12) entre 80 et 450 mm Hg.

Comme le processus d'initiation (1) est d'ordre 1 (cf. ci-dessus), la variation de n_0 avec la pression indique que la constante de vitesse $k_{\beta\beta}$ du processus ($\beta\beta$) de combinaison de deux radicaux libres CH_3 augmente tout d'abord avec la pression, puis en devient pratiquement indépendante au-delà de 100 mm Hg environ. En accord avec cette interprétation, l'addition d'azote (95 mm Hg) lors de la pyrolyse du néopentane à basse pression (25 mm Hg) diminue la vitesse initiale V_0 d'apparition de CH_4 (fig. 16).

Des recherches indépendantes effectuées au laboratoire sur la pyrolyse de l'acétaldéhyde et sur celle de l'éthane confirment cette influence de la pression sur $k_{\beta\beta}$ en dessous de 100 mm Hg environ (31).



- Fig. 16 -

Influence de la pression initiale P_0 de néopentane
sur la vitesse initiale V_0 de production du méthane.

o Expériences à 512°C (● après addition de
95 mm Hg d'azote)

Δ Expériences à 480°C.

L'étude expérimentale de l'influence de la température (entre 390 et 530°C) sur la vitesse initiale V_0 de production de CH_4 (vers 100 mm Hg de pression initiale) permet de déterminer l'expression de la constante de vitesse globale k_0 (fig. 17) :

$$k_0 \approx 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{50\,000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{B})$$

Cette relation est proche de celle obtenue manométriquement par ENGEL et al.⁽¹²⁾ :

$$k_0 \approx 10^{13,2} \cdot \exp\left(-\frac{51\,500}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

et de celle qu'on peut calculer :

$$k_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}}\right)^{1/2} \approx 10^{12,9} \cdot \exp\left(-\frac{51\,000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

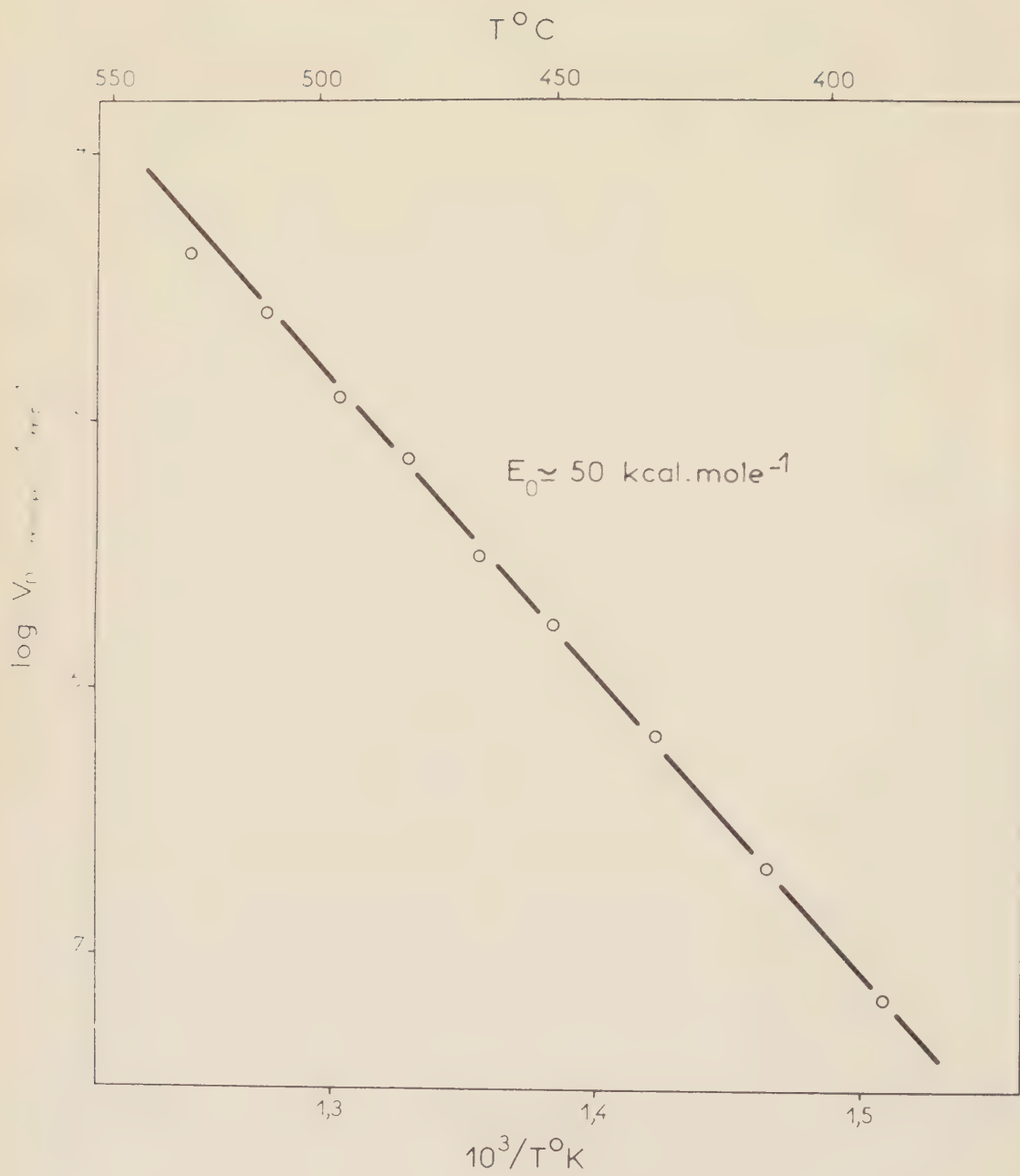
à partir de l'évaluation précédente (A) de k_1 et de la valeur moyenne des déterminations indépendantes⁽³²⁾ de $k_3 k_{\beta\beta}^{-1/2}$:

$$k_3 k_{\beta\beta}^{-1/2} \approx 10^{4,5} \cdot \exp\left(-\frac{10\,000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

Remarque.

Vers 500°C, le propène⁽³³⁾ et l'isobutène⁽³⁴⁾ diminuent fortement la vitesse initiale de production du méthane par décomposition thermique du néopentane*. Ces effets inhibiteurs peuvent être essentielllement interprétés

* La pyrolyse du néopentane peut même être inhibée presque complètement par addition d'une concentration suffisante de propène⁽³³⁾ ou d'isobutène⁽³⁴⁾ ; ceci prouve que tout processus moléculaire éventuel de décomposition est négligeable devant la réaction radicalaire en chaînes de pyrolyse du néopentane.

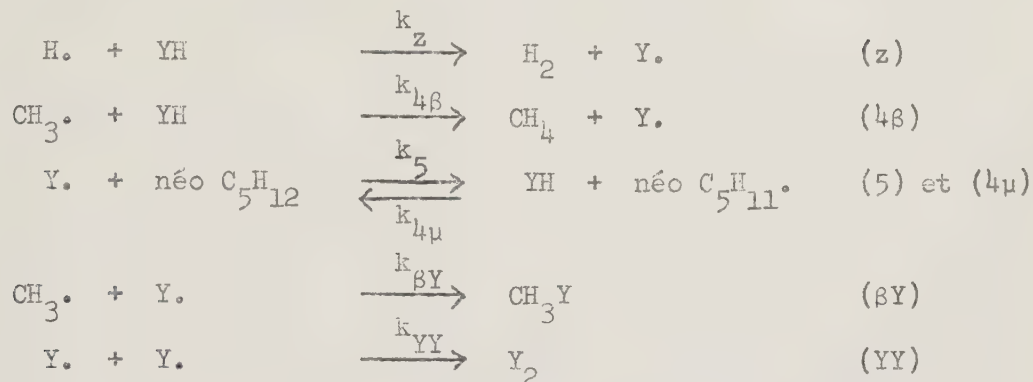


- Fig. 17 -

Influence de la température T
sur la vitesse initiale V_0 de production du méthane.

$$(\text{néo } C_{5H_{12}})_0 = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{cc}^{-1}$$

en ajoutant au mécanisme de pyrolyse du néopentane pur, les processus suivants ⁽³⁵⁾ :



Dans ce schéma, YH représente le propène ou l'isobutène et Y. symbolise le radical libre allyle $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2.$ ou méthylallyle $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_2.$ respectivement.

Ce même mécanisme permet également d'interpréter l'allure fortement auto-inhibée (par l'isobutène formé) de la pyrolyse du néopentane vers 500°C ⁽³⁶⁾. Il permet aussi de comprendre que la formation des petites quantités d'éthane soit encore plus fortement auto-inhibée que la production du méthane (cf. fig. 13 et 12). Il explique enfin la formation de traces de diméthyl-2,5 hexadiène-1,5 (YY).

Tous ces phénomènes d'inhibition relèveraient alors du mécanisme général d'inhibition ou d'accélération examiné précédemment au laboratoire ⁽³⁷⁾.

L'étude théorique et expérimentale de l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane a permis d'aborder le problème de la détermination de la vitesse initiale V_0 de production du méthane, dont la mesure directe est difficile, en raison de l'allure fortement auto-inhibée de la réaction. Le mécanisme proposé permet de calculer*, à faible avancement, une relation

* en admettant l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour tous les atomes et radicaux libres.

de la forme ⁽³⁶⁾ :

$$\bar{V} \approx V_0 \cdot F(\alpha, a, b)$$

entre la vitesse moyenne $\bar{V} = \frac{(\text{CH}_4)_t}{t}$, la vitesse initiale V_0 , le taux de conversion : α du néopentane et deux paramètres cinétiques a et b (fonctions de constantes de vitesse de processus élémentaires). Une méthode d'optimisation à l'aide d'un ordinateur permet de déterminer, à la fois, la vitesse initiale V_0 et les paramètres a et b , à partir des valeurs expérimentales de $\bar{V}$ en fonction de α ⁽³⁶⁾. Les valeurs de V_0 rapportées précédemment (cf. § 3) ont généralement été obtenues par cette méthode.

*

*

Dans ce qui suit, nous allons comparer nos observations et conclusions, qui ont été résumées dans une Note en 1968 ⁽²⁷⁾ et dans une communication en 1969 ⁽²⁸⁾, à celles publiées tout récemment (1969) par deux groupes de chercheurs étrangers ⁽³⁸⁾ ⁽⁴⁰⁾.

COMPARAISON DE NOS RESULTATS A CEUX DE PURNELL et COLL. (38)

PURNELL et coll. (38) ont étudié la pyrolyse auto-inhibée du néopentane à faible avancement, entre 440 et 550°C et à des pressions initiales comprises entre 20 et 550 mm Hg.

Beaucoup d'observations et de conclusions de ce travail confirment les nôtres.

Il subsiste toutefois des divergences, en particulier sur les points suivants.

1 - PURNELL et coll. (38) ne mentionnent pas la stoechiométrie primaire mineure :



Contrairement à nous, ces auteurs admettent que la vitesse initiale de production de H_2 est sensiblement égale à celle de formation de C_2H_6 et constitue une mesure correcte de la vitesse du processus d'initiation (1) ; ils établissent alors l'expression suivante pour la constante de vitesse k_1 [fig. 15, droite (b)]*

$$k_1 \approx 10^{18} \cdot \exp \left(- \frac{85\,000}{RT} \right) \quad s^{-1}$$

Cette relation, qui est d'ailleurs discutée par PURNELL et coll., diffère un peu de notre expression (A) de k_1 ; cette dernière est, par contre, extrêmement voisine de l'expression moyenne suggérée par PURNELL et coll. pour représenter approximativement l'ensemble de leurs résultats et de ceux de TSANG (30) :

$$k_1 \approx 10^{17} \cdot \exp \left(- \frac{82\,000}{RT} \right) \quad s^{-1}$$

* avec cette hypothèse, nos résultats expérimentaux conduiraient à l'expression :

$$k_1 \approx 10^{17,8} \cdot \exp \left(- \frac{84\,000}{RT} \right) \quad s^{-1}$$

2 - PURNELL et coll. ne signalent pas une diminution de l'ordre initial n_o de production de CH_4 en dessous de 100 mm Hg environ et n'observent pas d'influence retardatrice d'un gaz inerte sur la pyrolyse du néopentane à basse pression.

3 - PURNELL et coll. déterminent l'expression suivante de la constante de vitesse globale k_o de production de CH_4 :

$$k_o \approx 10^{15,2} \cdot \exp\left(-\frac{55\,300}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'étude de l'auto-inhibition de la réaction conduit ces auteurs à une autre évaluation de k_o :

$$k_o = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \approx 10^{15,6} \cdot \exp\left(-\frac{58\,100}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces deux expressions de k_o (surtout la seconde) diffèrent très nettement de celle (B) que nous avons déterminée et paraissent difficilement conciliables avec les expressions probables de k_1 et de $k_3 k_{\beta\beta}^{-1/2}$.

*

*

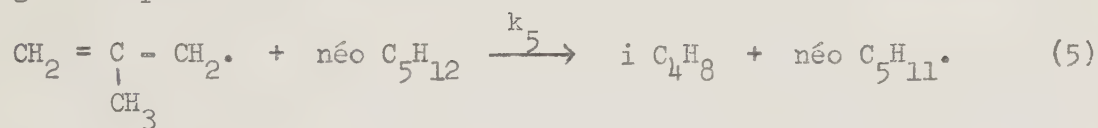
Par ailleurs, PURNELL et coll. ont invoqué des processus d'addition du type :



pour interpréter l'allure auto-inhibée de la décomposition thermique du propane (³⁹) et de l'isobutane (¹¹).

Dans le cas de la pyrolyse du néopentane, au contraire, PURNELL et coll. (³⁸) expliquent l'auto-inhibition observée par un schéma voisin du mécanisme proposé au laboratoire pour interpréter l'inhibition (³⁵) et

l'auto-inhibition (³⁶) de cette réaction par l'isobutène. Toutefois, ils négligent le processus :



Leur schéma apparaît alors comme un cas limite du mécanisme du laboratoire. Mais il semble actuellement difficile d'affirmer qu'on est dans ce cas limite à toute température (³⁵).

COMPARAISON DE NOS RESULTATS A CEUX DE TAYLOR et AL. ⁽⁴⁰⁾

Tout récemment (1969), TAYLOR, HUTCHINGS et FRECH ⁽⁴⁰⁾ ont donné l'expression suivante de la vitesse globale de décomposition homogène du néopentane entre 650 et 800°C :

$$-\left[\frac{d(\text{néo } C_5H_{12})}{dt}\right]_0 \approx 10^{16,9} \cdot \exp\left(-\frac{80500}{RT}\right) \cdot (\text{néo } C_5H_{12})_0^{\text{mole.cc}^{-1}.s^{-1}} \quad (C)$$

Les caractéristiques cinétiques de la réaction à "haute" température sont donc très différentes de celles déterminées vers 500°C : ordre global égal à 1 (au lieu de 3/2) et énergie d'activation globale égale à 80,5 (au lieu de 50) kcal/mole.

De plus, TAYLOR et al. trouvent qu'à "haute" température, les produits principaux sont non seulement l'isobutène et le méthane, mais aussi l'hydrogène et l'éthane.

Les auteurs précités estiment que les différences entre leurs observations à "haute" température et celles faites vers 500°C sont dues à l'intervention, à "basse" température, de processus hétérogènes (aux parois du réacteur).

Discussion.

L'interprétation de TAYLOR et al. ⁽⁴⁰⁾ ne paraît pas satisfaisante ⁽⁴¹⁾. En effet, aucune influence des parois n'a été observée dans la pyrolyse du néopentane vers 500°C ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾ ⁽³⁸⁾.

Les différences entre les résultats obtenus entre 650 et 800°C ⁽⁴⁰⁾ et ceux obtenus entre 450 et 550°C ⁽¹²⁾ ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾ ⁽³⁸⁾ proviennent essentiellement du fait que la longueur de chaînes de la réaction :

$$\frac{k_3}{2(k_1 k_{\beta\beta})^{1/2}} (\text{néo } C_5H_{12})_0^{1/2}$$

diminue assez rapidement quand la température augmente [comme la fonction : $\exp (+ \frac{32\,000}{RT})$].

Le calcul rigoureux de la vitesse initiale globale de décomposition du néopentane à partir du mécanisme homogène proposé au début de ce chapitre, conduit à la relation suivante :

$$-\left[\frac{d(\text{néo } C_5H_{12})}{dt}\right]_0 = [2 k_1 + k_0 (\text{néo } C_5H_{12})_0^{1/2}] (\text{néo } C_5H_{12})_0 \quad (D)$$

$$\text{avec : } k_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}}\right)^{1/2}$$

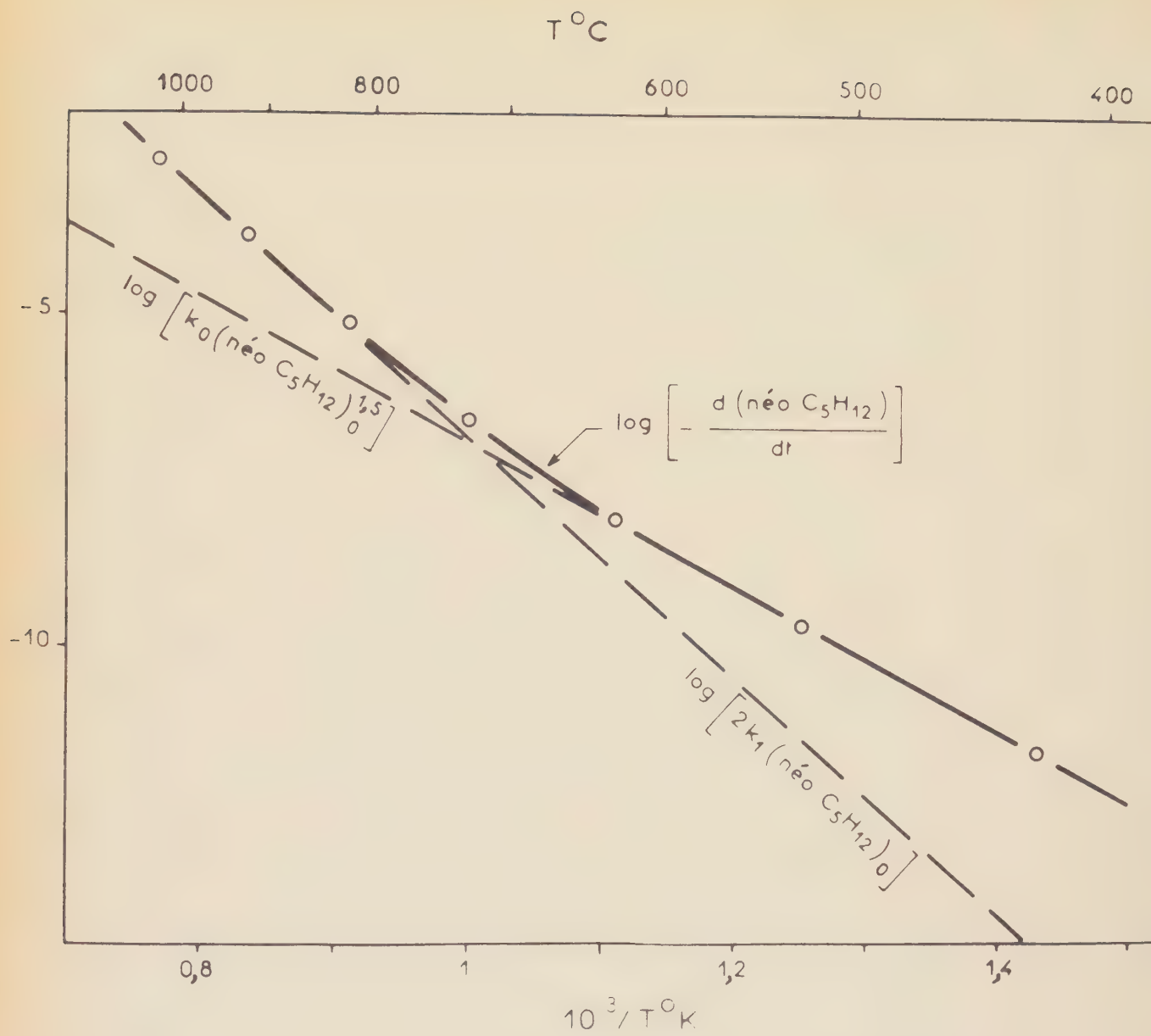
Les variations de la fonction (D) avec la température sont représentées par la figure 18, en adoptant les expressions (A) et (B) déterminées précédemment pour k_1 et k_0 respectivement et à une concentration initiale de néopentane de 10^{-6} mole . cc⁻¹.

La comparaison des termes $2 k_1$ et $k_0 (\text{néo } C_5H_{12})_0^{1/2}$ conduit aux remarques suivantes.

A "basse" température, $2 k_1$ est négligeable devant $k_0 (\text{néo } C_5H_{12})_0^{1/2}$ (chaînes "longues"), la relation (D) se réduit pratiquement à $k_0 (\text{néo } C_5H_{12})_0^{3/2}$, l'ordre global est très proche de 3/2 et l'énergie d'activation globale de 50 kcal/mole.

A suffisamment "haute" température au contraire, $k_0 (\text{néo } C_5H_{12})_0^{1/2}$ devient négligeable devant $2 k_1$, la vitesse de décomposition du néopentane tend à devenir égale à la vitesse d'initiation $2 k_1 (\text{néo } C_5H_{12})_0$, de sorte que l'ordre global tend vers 1 et l'énergie d'activation globale vers 82 kcal/mole environ.

On comprend alors qu'à "haute" température, TAYLOR et al. (⁴⁰) aient trouvé un ordre global pratiquement égal à 1 et une constante de vitesse



$$(\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_0 = 10^6 \text{ mole} \cdot \text{cc}^{-1}$$

- Fig. 18 -

Influence de la température T
sur la vitesse initiale globale de décomposition du néopentane :

$$- \left[\frac{d (\text{néo } C_5H_{12})}{dt} \right] = [2 k_1 + k_o (\text{néo } C_5H_{12})_o^{1/2}] (\text{néo } C_5H_{12})_o \quad (D)$$

$$k_1 \approx 10^{16,8} \cdot \exp \left(- \frac{82\,000}{RT} \right) s^{-1} \quad (A)$$

$$k_o \approx 10^{13} \cdot \exp \left(- \frac{50\,000}{RT} \right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot s^{-1} \quad (B)$$

$$(\text{néo } C_5H_{12})_o = 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{cc}^{-1}$$

globale [cf. (C)] peu différente de notre évaluation (A) et de celles faites par d'autres auteurs ⁽³⁰⁾ ⁽³⁸⁾ de la constante de vitesse k_1 du processus d'initiation (1).*

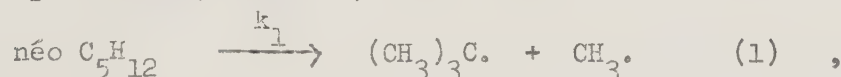
Le raccourcissement des chaînes par élévation de température permet aussi de comprendre qu'à "haute" température, l'hydrogène et l'éthane deviennent des produits principaux de la réaction (l'équation stoechiométrique (II) n'est plus mineure).

En conclusion, le mécanisme homogène proposé permet de rendre compte de la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane dans tout le domaine de température exploré (450-800°C). Les mesures faites entre 450 et 550°C ⁽¹²⁾ ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾ ⁽³⁸⁾ et celles obtenues entre 650 et 800°C ⁽⁴⁰⁾ correspondent pratiquement à deux cas limites de la même expression cinétique générale (D) ⁽⁴¹⁾

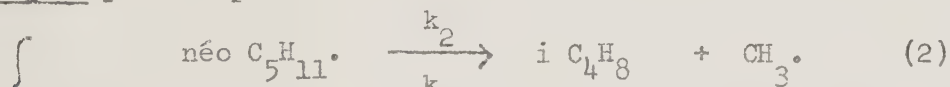
* Il est donc vraisemblable qu'en opérant vers 900°C (tube à onde de choc), TSANG ⁽³⁰⁾ n'avait pratiquement pas besoin d'ajouter de toluène (inhibiteur de la réaction en chaînes) pour atteindre la vitesse du processus (1) de pyrolyse du néopentane.

C O N C L U S I O N

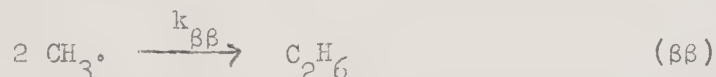
A l'instant initial, la pyrolyse du néopentane vers 500°C peut être essentiellement représentée par un mécanisme homogène en chaînes longues, initiées par le processus (d'ordre 1) :



propagées par les processus :



et terminées par le processus (d'ordre pratiquement égal à 2 au-delà de 100 mm Hg environ) :



La constante de vitesse du processus monomoléculaire (1) est sensiblement donnée par l'expression :

$$k_1 \approx 10^{16,8} \cdot \exp\left(-\frac{82\ 000}{RT}\right) s^{-1}$$

Quant à la constante de vitesse initiale de la réaction globale (d'ordre 3/2), elle vaut sensiblement :

$$k_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \approx 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{50\ 000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot s^{-1}$$

La longueur de chaînes de la réaction diminue assez rapidement quand la température augmente, de sorte qu'à suffisamment "haute" température la vitesse initiale de décomposition du néopentane tend à devenir égale à la vitesse d'initiation : $2\ k_1\ (\text{néo } C_5H_{12})_0$.

La pyrolyse du néopentane vers 500°C est fortement auto-inhibée par l'isobutène formé. Ceci paraît dû essentiellement à la formation de radicaux libres méthylallyle $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH}_2$, qui font apparaître de

nouveaux processus de terminaison des chaînes.

CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃

R E S U M E

et

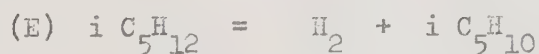
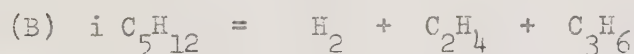
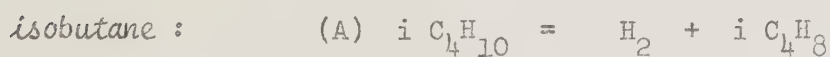
C O N C L U S I O N S

—:—:—:—

A l'aide d'un montage statique à volume constant et de réacteurs en Pyrex, nous avons étudié, par chromatographie gazeuse (et, accessoirement, par la méthode manométrique) la pyrolyse, vers 500°C, de trois alcanes purs : isobutane, isopentane et néopentane.

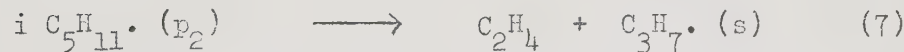
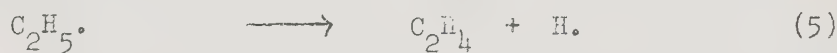
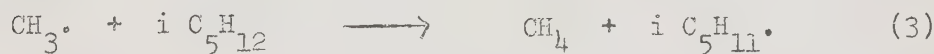
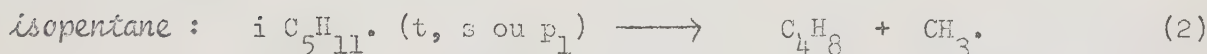
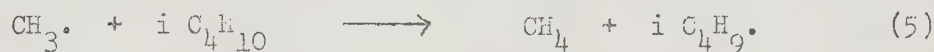
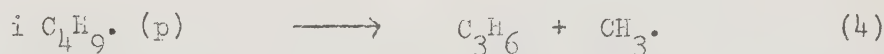
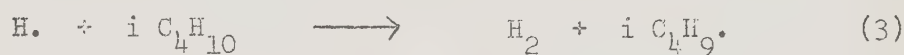
Ces réactions ont été étudiées à faible avancement, afin de déterminer surtout, leurs caractéristiques chimiques et cinétiques à l'instant initial (caractéristiques extrapolées à avancement nul, c'est-à-dire en l'absence de produits moléculaires de réaction).

I - La pyrolyse de ces alcanes implique les équations stoechiométriques primaires principales suivantes (par ordre d'importance décroissante) :



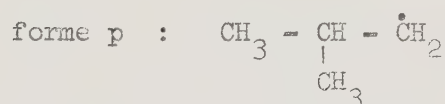
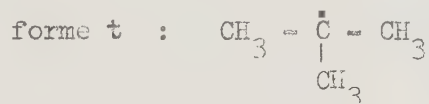
II - Qu'il soit possible d'inhiber presque complètement la décomposition thermique des trois hydrocarbures saturés prouve que, pour chacun d'eux, tout processus moléculaire éventuel est négligeable devant le mécanisme en chaînes.

A l'instant initial, les réactions de pyrolyse des trois alcanes peuvent être essentiellement interprétées à l'aide de mécanismes radicalaires en chaînes longues, propagées par les processus homogènes suivants :

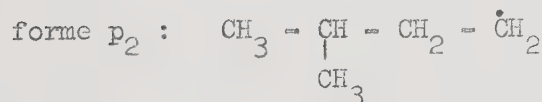


La pyrolyse du *néopentane* ne comporte que 2 processus de propagation, conduisant à 1 seule stoechiométrie primaire principale ; ceci tient essentiellement au fait que, dans cet alcane, tous les atomes H sont équivalents (primaires), de sorte qu'il n'existe qu'un seul type de radical libre $\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{11}^\bullet$.

La pyrolyse de l'*isobutane* est déjà plus complexe (4 processus de propagation conduisant à 2 stoechiométries primaires principales), car le radical libre i C₄H₉• peut être sous l'une ou l'autre des 2 formes suivantes :

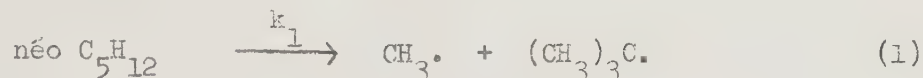


La pyrolyse de l'*isopentane* est plus complexe encore (10 processus de propagation conduisant à 5 stoechiométries primaires principales), du fait qu'il existe 4 formes pour le radical libre i C₅H₁₁• :



III - Dans nos conditions expérimentales, les chaînes de pyrolyse des trois hydrocarbures saturés sont essentiellement initiées par des processus homogènes monomoléculaires de décomposition thermique des alcanes en radicaux libres par rupture d'une liaison C - C (plus facile à briser qu'une liaison C - H).

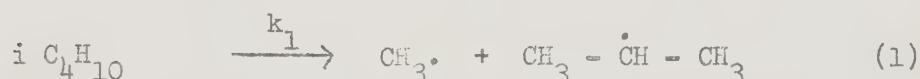
Ainsi, la pyrolyse du *néopentane* est essentiellement initiée par le processus (d'ordre 1) :



dont la constante de vitesse vaut sensiblement :

$$k_1 \approx 10^{16,8} \cdot \exp\left(-\frac{82\,000}{RT}\right) s^{-1}$$

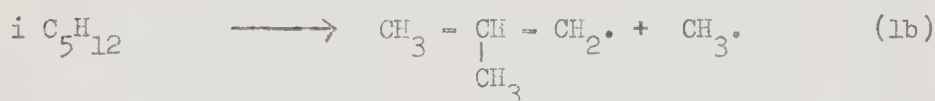
La pyrolyse de l'*isobutane* est essentiellement initiée par le processus :



avec :

$$k_1 \approx 10^{17,8} \cdot \exp\left(-\frac{82\,500}{RT}\right) s^{-1}$$

Dans le cas de l'*isopentane*, trois processus d'initiation sont possibles :



IV - Dans la pyrolyse du *néopentane* et dans celle de l'*isopentane*, la terminaison des chaînes implique seulement des processus homogènes. C'est ainsi que les chaînes de pyrolyse du *néopentane* sont essentiellement terminées par le processus (d'ordre pratiquement égal à 2 au-delà de 100 mm Hg environ) :



L'observation d'effets inhibiteurs de parois sur la pyrolyse de l'*isobutane* conduit à penser que, dans ce cas, comme dans celui de l'éthane, la terminaison des chaînes implique non seulement des processus

homogènes, mais aussi la destruction hétérogène d'atomes libres H. . Cette interprétation est compatible avec le fait que c'est précisément avec les hydrocarbures saturés (éthane et isobutane) dont la pyrolyse donne le plus d'hydrogène qu'on observe des effets inhibiteurs de parois. En effet, dans la décomposition thermique d'un alcane, la vitesse relative de formation de l'hydrogène par le processus : $H. + C_n H_{2n} + 2 \longrightarrow H_2 + C_n H_{2n} + 1.$ est proportionnelle à la concentration relative des atomes libres H.

V - Du fait que l'énergie d'activation globale E_0 de la pyrolyse d'un alcane est nettement inférieure à l'énergie d'activation E_1 du processus d'initiation, la longueur de chaînes diminue assez rapidement quand la température augmente [comme la fonction : $\exp \left(\frac{E_1 - E_0}{RT} \right)$].

Il en résulte en particulier, qu'à suffisamment "haute" température, la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du *néopentane* tend à devenir égale à la vitesse d'initiation : $2 k_1 (\text{néo } C_5H_{12})_0$, alors que vers 500°C, on a :

$$V_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} (\text{néo } C_5H_{12})_0^{3/2} .$$

VI - Au cours d'une expérience, des processus nouveaux (impliquant des produits moléculaires primaires) viennent compliquer les mécanismes fondamentaux (à l'instant initial) de pyrolyse du *néopentane*, de l'*isobutane* et de l'*isopentane*, comme le montre, en particulier, l'allure auto-inhibée de ces réactions vers 500°C. C'est ainsi que la pyrolyse du *néopentane* vers 500°C est fortement auto-inhibée par l'isobutène formé ; ceci paraît dû essentiellement à la formation de radicaux libres méthylallyle $CH_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}} = CH_2$, qui font apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes.

A N N E X E

METHODES EXPERIMENTALES

A - PREPARATION ET STOCKAGE DES HYDROCARBURES.

Les réactifs utilisés sont fournis par la "Phillips Petroleum Company". Rappelons les puretés des différents hydrocarbures employés (qualité "Research Grade").

- isobutane : 99,9 mole %. L'impureté principale est le propane ; il y a aussi quelques traces de butane n-
- isopentane : 99,99 mole % ; impureté principale : pentane n-
- néopentane : 99,97 mole % ; seule impureté décelable : butane n-.

La purification a consisté simplement en un dégazage soigneux par pompage sur une faible quantité de phase solide condensée dans l'air liquide, suivi d'une distillation entre deux pièges, l'un maintenu à -79°C (mélange acétone-carboglance), l'autre à -181°C (air liquide), sous vide de pompe à diffusion. L'opération dure quelques heures, selon la quantité distillée et la nature de l'hydrocarbure purifié. Le réactif est ensuite stocké dans des ballons sous une pression inférieure à la pression atmosphérique (fig. 19, ballon S).

Toutes ces opérations se font dans un appareil en verre Pyrex, entièrement étanche et donc à l'abri de rentrées d'air éventuelles (ballons D_1 et D_2). Elles sont recommencées si les résultats cinétiques laissent supposer la présence de traces d'oxygène, jusqu'à ce que deux distillations successives donnent des résultats cinétiques identiques. Généralement, une distillation suffit.

Notons que le néopentane a un comportement différent des autres hydrocarbures étudiés. Alors que la méthode décrite précédemment permet de désoxygéner facilement isobutane et isopentane, elle ne permet d'arriver qu'à une teneur limite voisine de 0,02 % dans le cas du néopentane (teneur mesurée par chromatographie en phase gazeuse), quels que soient les mélanges

réfrigérants employés et malgré des purifications répétées. Mais il convient de noter que la cinétique de la pyrolyse du néopentane est beaucoup moins sensible à la présence de traces d'oxygène que celle d'autres alcanes.

Nous estimons, et des expériences entreprises avec des additions systématiques de faibles traces d'oxygène le confirment, que, dans le domaine de température exploré, les traces d'oxygène qui pourraient subsister n'ont pas d'influence notable sur la pyrolyse du néopentane. Remarquons que le comportement du néopentane vis-à-vis de l'oxygène, très différent de celui des hydrocarbures voisins, avait déjà été observé par ENGEL et al. (3).

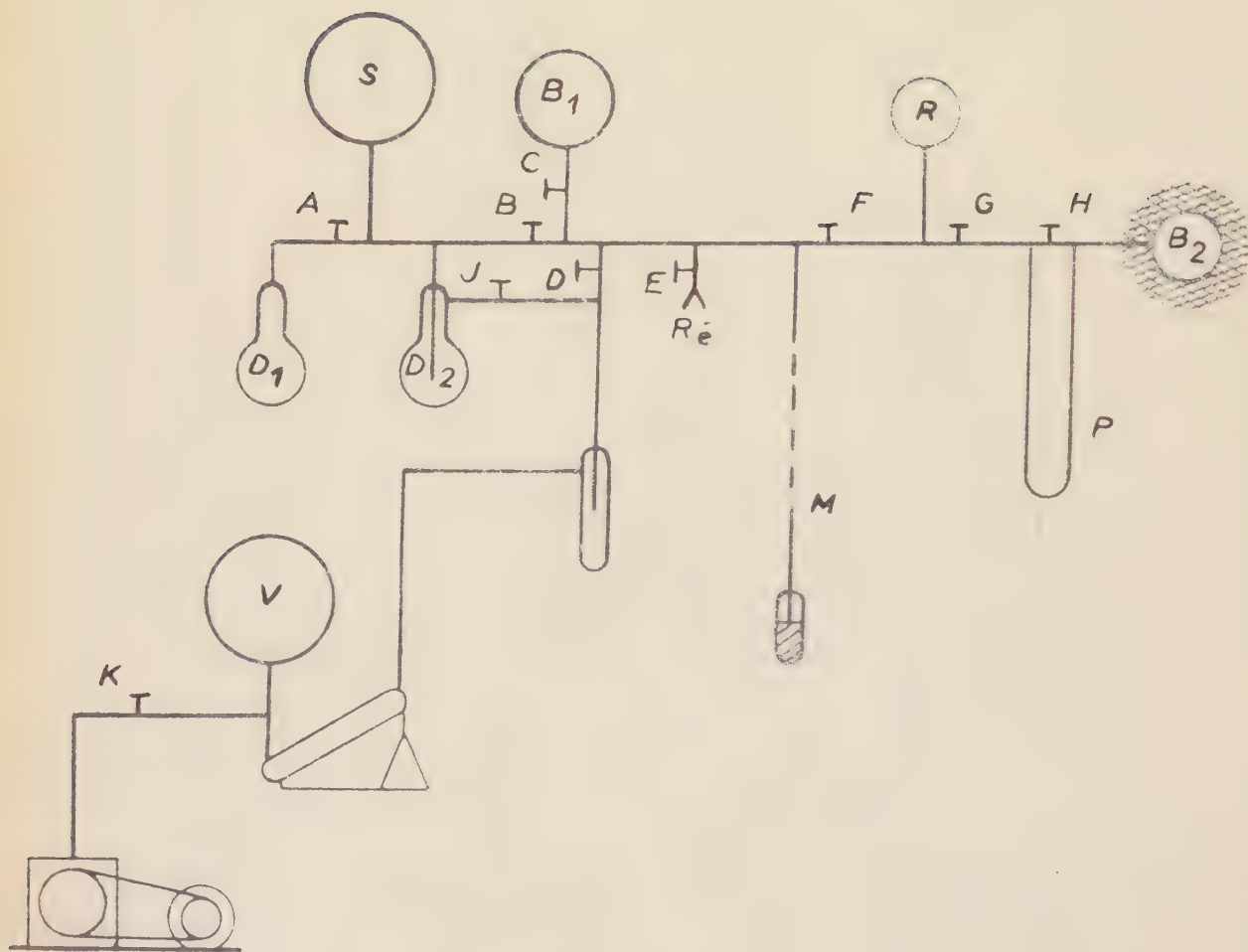
B - UNITE DE PYROLYSE ET DE MESURE.

1°) Pyrolyse.

Les réacteurs sont des ballons sphériques d'un volume de 250 cc environ pour les réacteurs de Pyrex, de 300 à 350 cc pour les réacteurs de silice. Ils sont munis d'un puits thermométrique permettant de loger la soudure chaude d'un thermocouple chromel - alumel au centre du réacteur. Dans l'étude de la pyrolyse du néopentane des réacteurs métalliques (en acier inoxydable) ont été essayés également. Ils ne donnent pas de résultats qui diffèrent de façon significative de ceux obtenus dans des réacteurs de Pyrex.

Les réacteurs sont placés au centre d'un four électrique constitué par une résistance de 20 ohms bobinée sur un cylindre réfractaire et isolée thermiquement. A l'intérieur du réfractaire, un manchon d'acier concentrique au réfractaire sert à uniformiser la température autour du réacteur. Les deux extrémités du four sont fermées par deux importants bouchons en ciment réfractaire.

La température du four est maintenue constante par un pyromètre potentiométrique régulateur MECI opérant en "tout ou peu". Au cours d'une manipulation, la variation de température du réacteur est inférieure à 0,2°C (sauf à l'instant de l'introduction des gaz froids qui amène une perturbation momentanée). Dans l'espace, au voisinage du réacteur, la température est constante à 0,5°C près.



- Fig. 19 -

Schéma du montage.

2°) Mesure.

Dès la sortie du four, le réacteur est raccordé à un appareil en Pyrex entièrement soudé dont le schéma de principe est donné par la figure 19. Il comprend essentiellement :

a) un système d'introduction : la rampe d'alimentation en hydrocarbure venant de l'appareil de stockage $S - D_2$ aboutit au robinet B.* On peut ainsi remplir, à une pression intermédiaire P'_0 , le volume constitué par le ballon B_1 et les canalisations limitées aux robinets $B - D - E - F$ et au manomètre à mercure M. Ceci permet de réaliser facilement et rapidement, par simple détente, une pression P_0 dans le réacteur.

b) un système de mesure de l'augmentation de pression : il est constitué essentiellement par le manomètre différentiel en U à phtalate de butyle P. Les deux côtés du manomètre sont isolés, au moment de la mesure, par le robinet H. Un ballon calorifugé B_2 permet de réduire les effets de la compression dans la branche droite du manomètre P.

Au manomètre a été adjoint, lors d'un certain nombre d'expériences, un suiveur de niveau SEFRAM : cet appareil transmet sous forme électrique à un enregistreur (MECI sous licence LEEDS & NORTHRUP, type SPEEDOMAX) l'information constituée par la dénivellation manométrique ; le déroulement du papier diagramme donne l'échelle des temps, si bien qu'il est possible d'obtenir directement des courbes Δp vs temps.

Rappelons le principe de l'appareil : le signal électrique est obtenu par un potentiomètre transmetteur dont le curseur est asservi au déplacement du liquide. Un chariot mobile, portant le curseur du potentiomètre, comporte de part et d'autre de la colonne liquide un petit projecteur

* Sur ces montages, les robinets employés sont des robinets à vide généralement de marque AMATE. Il leur est substitué progressivement sur des montages récents des robinets sans graisse à membrane de Viton A fournis par la firme SPRINGHAM.

et une cellule photorésistante recevant le pinceau lumineux de ce projecteur.

La variation de luminosité correspondant au passage du faisceau lumineux sur le niveau de séparation du liquide agit sur la cellule photorésistante. Le courant issu de celle-ci est amplifié et envoyé dans un servomoteur à courant continu qui corrige tout écart de position entre le chariot et le niveau liquide.

Le curseur étant solidaire du chariot mobile, si une tension est appliquée au potentiomètre, on recueille entre le curseur et un point de référence une différence de potentiel, dont les variations sont proportionnelles à celles du niveau liquide.

Notons qu'afin d'accroître la sensibilité du dispositif, nous avons apporté une modification au montage d'origine : le branchement à l'extrémité inférieure du potentiomètre, servant de point de référence à la mesure de d.d.p., a été remplacé par un contact mobile qui permet un décalage de l'origine. Ce dispositif est particulièrement intéressant pour mesurer, comme c'est le cas ici, des amplitudes faibles par rapport à la longueur l du potentiomètre. Dans les conditions où nous avons travaillé, le gain était seulement limité par la résolution des spires du potentiomètre.

Nous avons employé une alimentation stabilisée, réalisée au laboratoire, pour mettre sous tension le potentiomètre. Un tel dispositif fournit une f.e.m. beaucoup plus stable qu'une pile.

3°) Installation de vide.

Tout l'appareil peut être évacué à une pression inférieure à 10^{-5} mm Hg grâce à une pompe à diffusion de vapeur de mercure refoulant sur un vide primaire entretenu dans un réservoir V par une pompe à palettes BAUDOUIN. La pression est contrôlée par une jauge de MacLeod.

4°) Conduite d'une manipulation.

A la fin d'une manipulation, le manomètre à phtalate de butyle P et le ballon B₂ sont évacués sommairement (jusqu'à la tension de vapeur du phtalate de butyle) puis le robinet G est fermé et l'installation complète est vidée soigneusement (pression résiduelle inférieure à 10^{-5} mm Hg).

Le volume d'introduction étant rempli à une pression P'₀, on ouvre au temps - θ_1 le robinet F et aussitôt après le robinet G. Au temps - θ_2 , lorsque les pressions sont égalisées, on ferme le robinet F puis, quand l'échauffement des gaz est réalisé, on ferme le robinet H au temps 0 de l'expérience.

Dans un certain nombre d'expériences non suivies manométriquement, l'hydrocarbure est introduit directement dans le réacteur au moyen du volume d'introduction, la branche manométrique restant fermée.

C - REALISATION DES GARNISSAGES ET TRAITEMENTS DES REACTEURS.

1°) Garnissages.

Ils sont faits de même matière que le réacteur. On n'a pas trouvé de différence entre deux réacteurs de même rapport s/v réalisés en tubes ou en baguettes pleines.

Avant d'être découpés, les barres et tubes de verre sont essuyés au papier filtre et rincés rapidement à l'alcool, afin d'éliminer toutes les poussières (en particulier à l'intérieur des tubes). Les cannes sont ensuite découpées en morceaux réguliers dont les deux extrémités sont bordées à la flamme, puis ces morceaux sont mis dans le réacteur. Pendant toutes ces opérations, on évite soigneusement tout contact direct avec les mains.

Pour éliminer les dernières traces de graisses pouvant subsister, certains garnissages ont été lavés au moyen d'une solution d'un détergent très actif vendu dans le commerce sous la marque DDN, rincés ensuite très complètement à l'eau, puis à l'eau distillée et séchés.

2°) Traitements de parois.

Traitement à KCl. Le réacteur est rempli d'une solution à 1 mole par litre de chlorure de potassium R.P.. Le réacteur est vidé et séché rapidement à la pompe à palettes afin d'éviter la sédimentation du dépôt. Il est ensuite porté une nuit à l'étuve à 100°C, séché à nouveau à la pompe, puis mis en place dans le four.

Traitement à PbO. On opère de la même façon avec une solution à 1 mole par litre de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$. Dans le four, le dépôt de nitrate se décompose vers 470°C :



Autour de 500°C et aux faibles pressions d'oxygène, PbO est la forme stable (⁴²).

Quand tout dégagement a cessé, on porte le réacteur à 550 - 560°C en pompant avec la pompe à diffusion.

Ces réacteurs traités, surtout ceux de fort rapport s/v évoluent pendant un temps parfois assez long. Une fois la stabilisation obtenue, celle-ci reste acquise au réacteur.

D - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.

1°) Echantillons.

Au moment du prélèvement des échantillons, les robinets C, D et G étant fermés, on détend le contenu du réacteur dans une ou plusieurs ampoules (selon le nombre d'analyses nécessaires) préalablement vidées, fixées à des rodages r e. Pour cela, on ouvre les robinets E et F. Un rapport de détente mesuré au préalable permet de relier les quantités mesurées par chromatographie à la composition des produits dans le réacteur.

Les ampoules généralement utilisées sont du type à by-pass (⁴³) (fig. 20), construites en verre et munies de robinets plats VESTALE, d'un volume de 6 à 10 cc et d'un diamètre intérieur de 6 mm. La pression de l'échantillon varie entre quelques mm Hg et quelques dizaines de mm Hg selon les réacteurs, le nombre d'ampoules de prélèvement et la pression initiale d'hydrocarbure dans le réacteur.

On voit que l'on dispose d'une faible quantité d'échantillon et, de plus, 90 à presque 100 % de celui-ci est constitué d'hydrocarbure de départ non pyrolysé. En raison de la forte sensibilité des détecteurs à ionisation de flamme, la quantité d'échantillon est généralement suffisante pour effectuer les dosages d'hydrocarbures ; elle est parfois juste suffisante cependant pour doser certaines traces.

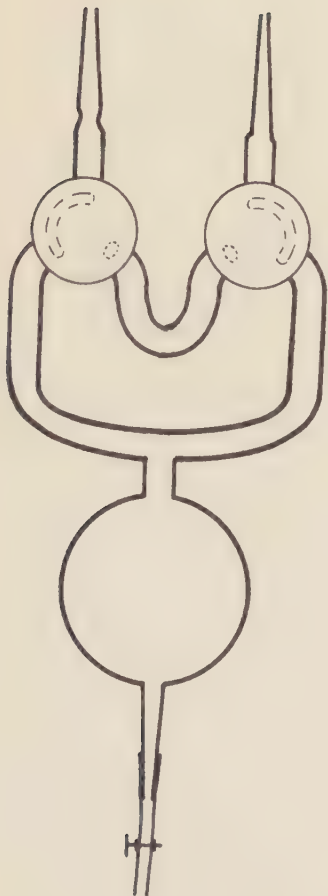
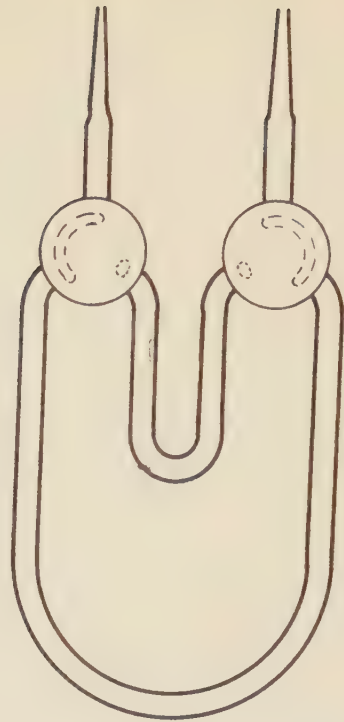
Par contre, lorsqu'il faut doser des gaz tels que H_2 , O_2 , CO , il est nécessaire d'utiliser des détecteurs à thermistances qui, malgré des progrès notables, demeurent moins sensibles que les détecteurs à ionisation de flamme (rapport de 2 à 10 environ sur les appareils récents). Il peut donc être intéressant, dans certains cas, de disposer d'une quantité d'échantillon notablement plus grande.*

Pour conserver une introduction frontale, il n'était pas possible d'accroître le volume balayé par le gaz porteur dans les ampoules décrites précédemment. Sur la branche de mesure a été soudé un volume sphérique pouvant aller jusqu'à 100 cc. Ce volume est muni d'une extrémité effilée sur laquelle est introduit un tube de "Vinyl Crystal" long de 2 à 3 cm et pouvant être fermé par une pince à vis. Un tel dispositif tient un vide suffisant (fig. 20).

Comme avec une ampoule normale, l'échantillon est détendu depuis le réacteur dans l'ampoule préalablement vidée. On place ensuite le tube

* Nous avons toujours prélevé nos échantillons par détente dans des ampoules préalablement vidées. Des méthodes de piégeage amènent en effet des variations des concentrations relatives des différents composants du mélange, surtout lorsqu'on procède à des dosages de traces.

Ampoule normale



Ampoule à compression

Echelle : $\frac{1}{2}$

- Fig. 20 -

Ampoules de chromatographie.

souple dans une cuve à mercure, en ayant soin de chasser l'air compris entre son extrémité et la pince, on desserre celle-ci ce qui permet au mercure de monter sous l'effet de la pression atmosphérique en comprimant l'échantillon dans la branche de mesure ; la montée du mercure est arrêtée au col de la sphère de compression.

L'échantillon, jusqu'à 10 fois plus important que dans une ampoule habituelle, est ainsi rassemblé dans un volume qui est relativement faible et facilement balayé par le gaz porteur, ce qui assure une bonne introduction dans les colonnes du chromatographe.

L'ampoule doit être calculée de façon à ce que la pression dans la branche de mesure soit inférieure à une atmosphère une fois la compression achevée.

Les ampoules construites en verre et munies de robinets plats VESTALE présentaient un inconvénient : les robinets étant graissés (graisse APIEZON type N), les hydrocarbures pouvaient se dissoudre dans les graisses, ce qui peut être à l'origine de difficultés, en particulier lors du dosage d'hydrocarbures assez lourds.

Nous avons donc construit et expérimenté des ampoules entièrement métalliques (cuivre étamé ou acier inoxydable) munies de vannes à membrane de Viton A construites au laboratoire. Ces ampoules sont fixées à l'installation au moyen de raccords démontables pour prélever l'échantillon. L'avantage de telles ampoules est de n'avoir aucune "mémoire" : après une analyse effectuée avec un hydrocarbure donné, aucune trace de cet hydrocarbure (issue du dégazage des robinets) ne subsistait dans l'ampoule et ainsi n'apparaissait dans des analyses suivantes, contrairement à ce qui pouvait se produire avec des ampoules munies de robinets graissés.

2°) Analyses.

Etant donné que l'ensemble de cette étude a été réparti sur un intervalle de temps assez long, nos méthodes d'analyse ont évolué de

façon sensible. Nous avons apporté un certain nombre d'améliorations à la réalisation des colonnes, augmentant ainsi leur efficacité ; des appareils nouveaux ont été employés, conduisant à des gains appréciables de sensibilité et de précision. Des problèmes qui nécessitaient, au début de ce travail, deux analyses successives (par exemple séparation d'hydrocarbures de C_1 à C_5) ont pu être résolus par une seule analyse sur une seule colonne.

a) pyrolyse de l'isobutane.

Les hydrocarbures sont analysés sur un appareil PERKIN-ELMER F 6/4, en utilisant le détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène. Le gaz porteur employé est l'azote R. La séparation chromatographique est effectuée à 25°C, sur deux colonnes en série :

- une colonne (longueur : 2 m) de zéolithes imprégnées de 2 % de squalane ;
- une colonne (longueur : 4 m) de firebrick imprégné de 17 % de squalane.

Les hydrocarbures sortent dans l'ordre suivant : CH_4 , (C_2H_6) , (C_2H_4) , (C_3H_8) , C_3H_6 , i C_4H_{10} , i C_4H_8 .

L'hydrogène est dosé sur une colonne (longueur : 2 m) de charbon actif à 30°C (gaz porteur : azote R). Nous avons utilisé successivement, un appareil PERKIN-ELMER 116 E à thermistances et un appareil PERKIN-ELMER F 6/3 à thermistances.

b) pyrolyse de l'isopentane.

Les Hydrocarbures sont analysés sur un appareil PERKIN-ELMER modèle F 6/3 - F.T.. On utilise le détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène. Un système de commutation de colonnes permet de loger dans le four deux colonnes différentes à la même température qui doivent résoudre, chacune, une partie du problème. La température du four est maintenue à 25°C (le local est thermostaté à 21°C). Le gaz porteur utilisé est l'azote R (AIR LIQUIDE).

Caractéristiques de la 1ère colonne :

- Longueur : 2 mètres ; diamètre intérieur : 4 mm ;
- Phase stationnaire : Zéolithes (silico aluminates de sodium) PROLABO broyées et tamisées (fraction 40-60 ASTM ou 25-27 NF) activées modérément à 200°C pendant 2 heures sous vide, imprégnées au taux de 2 % en poids de Squalane.
- Pression de gaz porteur : 0,2 bar
- Débit de gaz porteur : 18,5 cc/mn

Cette colonne sépare dans l'ordre : CH_4 - C_2H_6 - C_2H_4 - C_3H_8 - C_3H_6 . La figure 21 donne un exemple de chromatogramme.

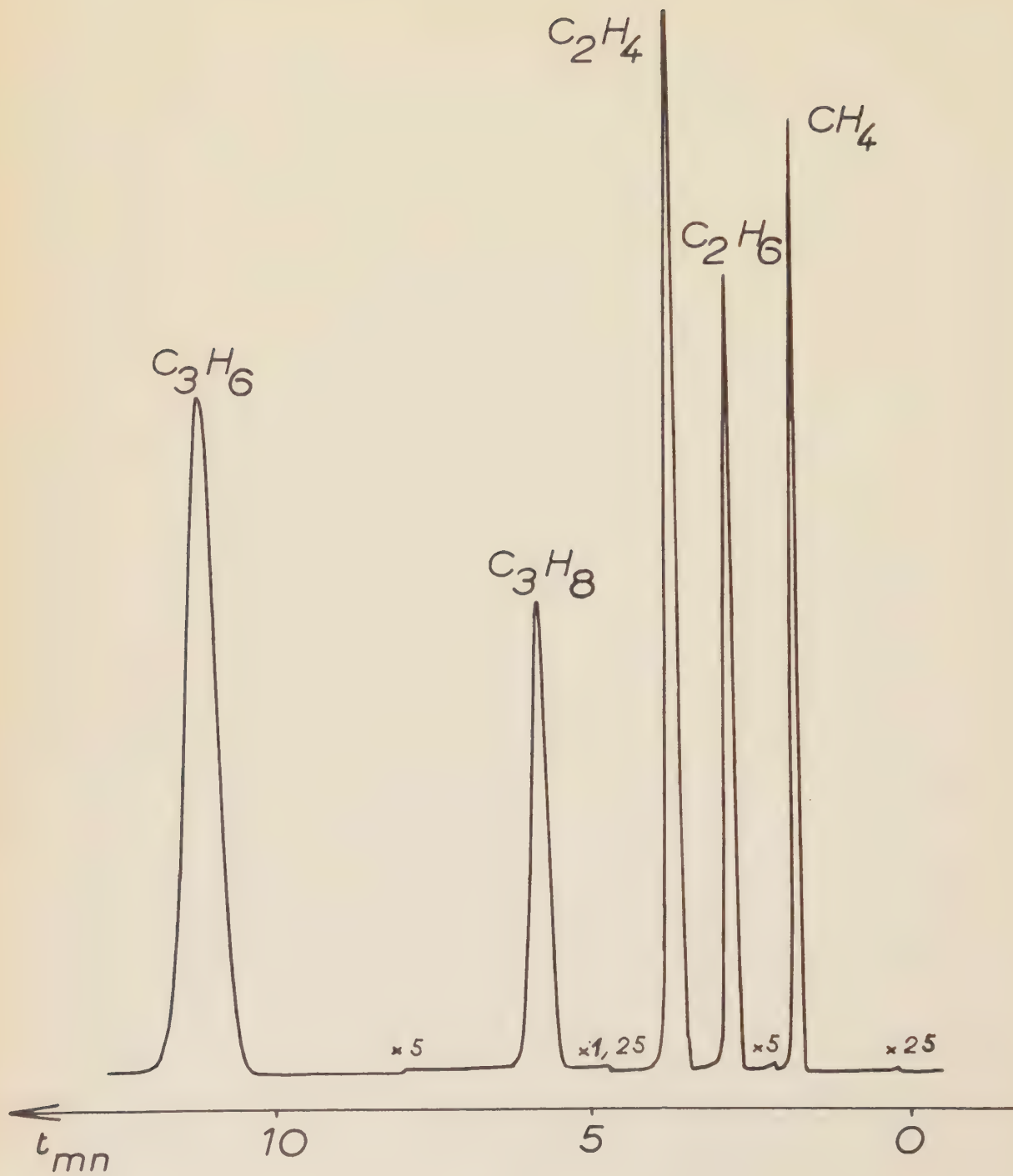
Caractéristiques de la 2ème colonne :

- Longueur : 4 mètres ; diamètre intérieur : 4 mm ;
- Phase stationnaire Firebrick, granulométrie 60-80 Mesh (23-25 NF) imprégné au taux de 17 % en poids de Squalane.
- Pression de gaz porteur : 0,45 bar
- Débit de gaz porteur : 20 cc/mn

Cette colonne sépare : Isobutane, Isobutène (non séparé du butène-1), Butane normal, Butène-2 trans, Butène-2 cis, Méthyl-3 butène-1, Isopentane, Méthyl-2 butène-1, Pentane normal, Méthyl-2 butène-2. La figure 22 donne un exemple de chromatogramme.

L'hydrogène est analysé sur un appareil PERKIN-ELMER modèle 116-E équipé d'un détecteur à thermistances. Les conditions des analyses sont les suivantes :

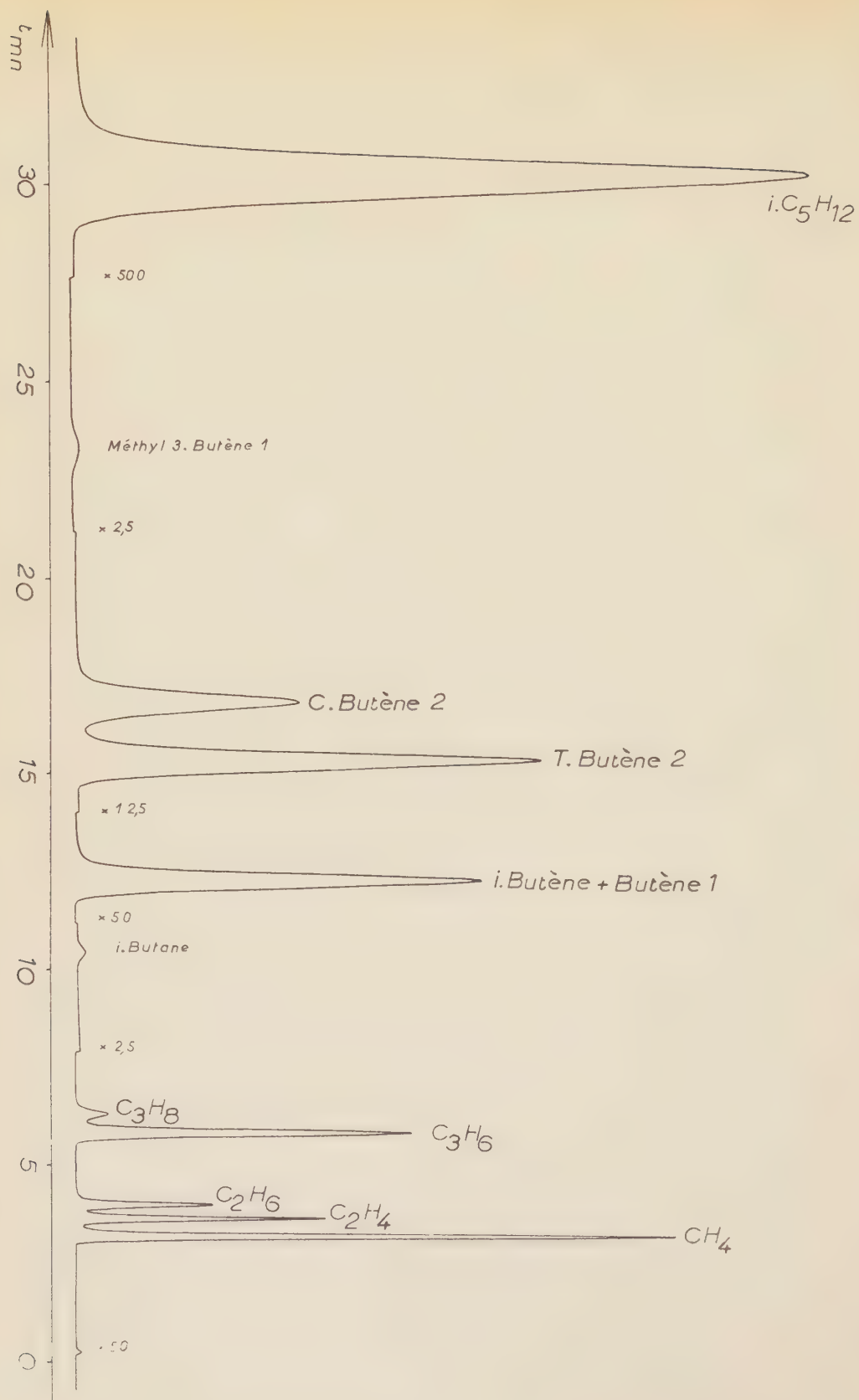
- Colonne de verre : longueur : 2 mètres ; diamètre intérieur : 4 mm
- Garnissage de charbon actif, granulométrie 40-50 ASTM (26-27 NF) activé sous vide à 200°C pendant 3 heures.
- Température du four : 31°C
- Alimentation des thermistances : 2 volts
- Gaz porteur : Azote R
- La pression à l'entrée est de 0,25 bar, le débit de 20 cc/mn.



- Fig. 21 -

Pyrolyse de l'isopentane :
chromatogramme de la fraction légère.

Colonne de Zéolithes imprégnées à 2 % de Squalane.



- Fig. 22 -

Pyrolyse de l'isopentane :
chromatogramme de l'ensemble des produits de réaction.

Colonne de Firebrick imprégné à 17 % de Squalane.

La séparation isobutène-butène-1 a été réalisée sur une colonne de 1 mètre d'hexanediol à 0°C sur l'appareil 116 E. La séparation, imparfaite, a permis d'estimer la proportion de ces deux butènes.

c) pyrolyse du néopentane.

L'analyse des hydrocarbures a été effectuée sur un appareil PERKIN-ELMER F 20 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène. Le four a été modifié pour permettre l'utilisation de colonnes de grande longueur. Les caractéristiques de la colonne sont les suivantes :

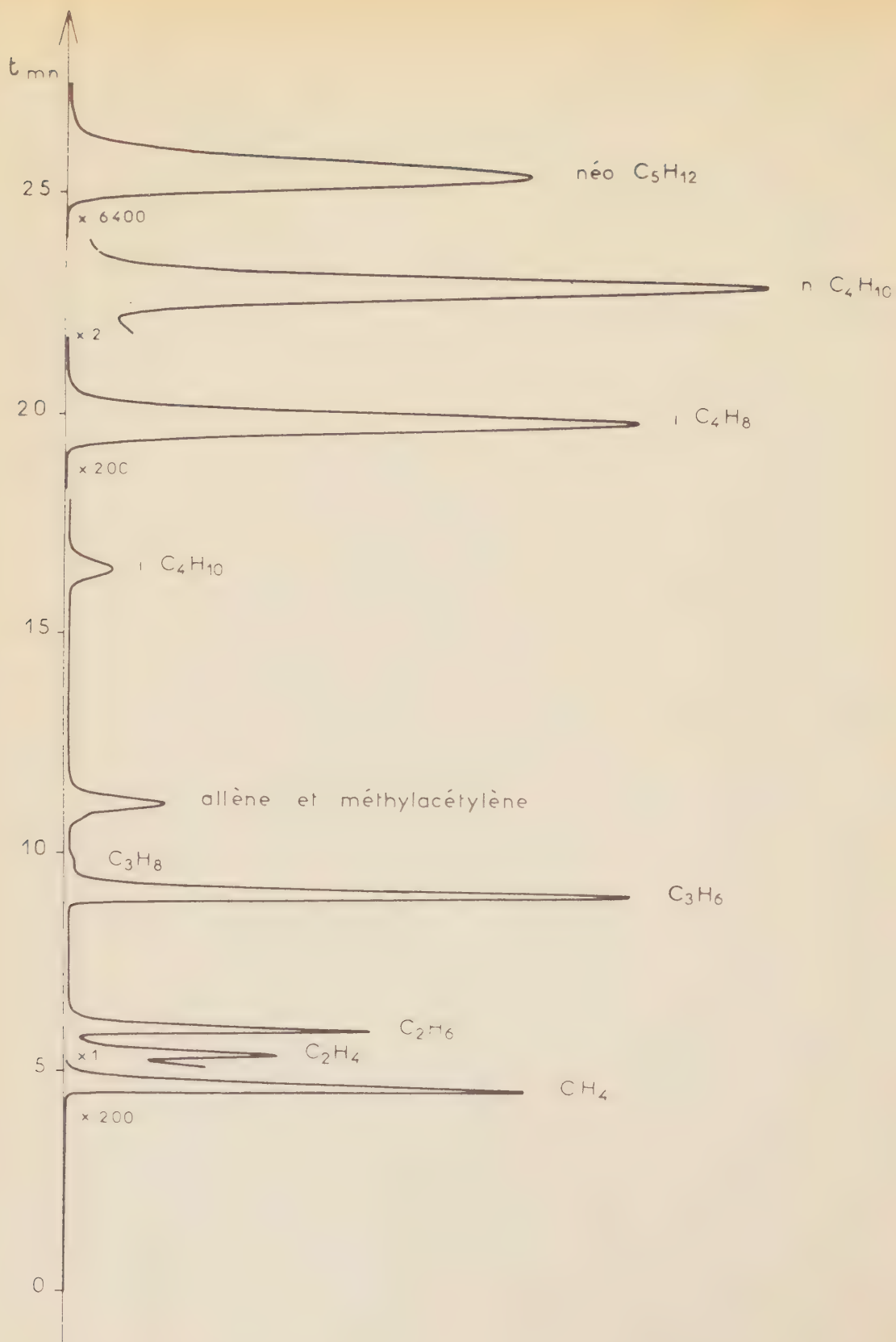
- Longueur : 6,5 mètres ; diamètre intérieur : 4 mm ;
- Phase stationnaire Firebrick, granulométrie 60-80 Mesh (23-25 NF) imprégnée au taux de 20 % en poids de Squalane.
- Pression de gaz porteur (azote R) : 1,0 bar
- Débit de gaz porteur : 25 cc/min
- Température : 30°C

Cette colonne sépare les hydrocarbures légers de C_1 à C_5 ; elle permet d'effectuer en une seule analyse les séparations citées au paragraphe précédent qui nécessitaient deux analyses différentes. La figure 23 représente un exemple de chromatogramme.

L'hydrogène est analysé sur un appareil PERKIN-ELMER modèle F 6/3 équipé d'un détecteur à thermistances.

La colonne a une longueur de 2 m ; elle est garnie de charbon actif. Le four est à 25°C ; on utilise également l'azote R comme gaz porteur (débit 30 cc/min).

Les traces d'oxygène sont analysées sur un second chromatographe PERKIN-ELMER F 6/3 muni d'un détecteur à thermistances. On utilise une colonne garnie de tamis moléculaire (25 NF) avec l'hydrogène comme gaz porteur. Le four est maintenu à 37°C. Cette colonne ne permet de doser que l'oxygène ; en particulier, les pics d'azote et de néopentane sont confondus.



- Fig. 23 -

Pyrolyse du néopentane :
chromatogramme de l'ensemble des produits de réaction.

Colonne de Firebrick imprégné à 20 % de Squalane.

Remarque : Les colonnes de chromatographie employées ont toutes été réalisées au laboratoire. Leur fabrication nécessite les opérations suivantes dans le cas de colonnes gaz-liquide : réactivation et tamisage du support poreux, imprégnation par la phase stationnaire préalablement diluée dans un solvant, séchage du garnissage et remplissage des colonnes.

Une amélioration importante du pouvoir séparateur est obtenue en réalisant l'imprégnation sur un support maintenu sous vide. Il est vraisemblable que ce résultat est dû à une meilleure imprégnation, ce procédé limitant l'occlusion des pores du support par des bulles d'air.

Des séparations nettement meilleures peuvent être également obtenues en utilisant en série des colonnes de diamètre intérieur différent (diamètres décroissants de l'entrée à la sortie de la colonne). L'intérêt de ce dispositif avait déjà été signalé dans la littérature (⁴⁴).

- Bibliographie -

- (¹) R. MARTIN, M. NICLAUSE et M. DZIERZYNSKI - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 254, 1786 (1962).
- R. MARTIN, M. DZIERZYNSKI et M. NICLAUSE - J. Chim. phys., 61, 286 et 790 (1964).
- R. MARTIN et M. NICLAUSE - J. Chim. phys., 61, 802 (1964).
- (²) M. NICLAUSE, R. MARTIN, A. COMBES et M. DZIERZYNSKI - Communication au Symposium International "The Kinetics of Pyrolytic Reactions", Ottawa (Canada), 9-11 sept. 1964 ; Canad. J. Chem., 43, 1120 (1965).
- (³) J. ENGEL, A. COMBE, M. LETORT et M. NICLAUSE - Rev. Inst. Fr. Pétrole, 12, 627 (1957).
- (⁴) M. NICLAUSE, R. MARTIN, A. COMBES, J. FUSY et M. DZIERZYNSKI - Communication n° 244 (Section n° 20) au 36ème Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles, 10-21 sept. 1966 ; Ind. Chim. Belge, 32, n° spécial, vol. II, 674 (1967).
- (⁵) J. FUSY, R. MARTIN, M. DZIERZYNSKI et M. NICLAUSE - Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 3783.
- (⁶) E.W.R. STEACIE et I.E. PUDDINGTON - Canad. J. Research, B 16, 260 (1938).
- (⁷) A.D. STEPUKHOVICH, R.V. KOSYREVA et V.I. PETROSYAN - Russ. J. Phys. Chem., 35, 653 (1961).
- (⁸) C.T. BROOKS - Trans. Faraday Soc., 62, 935 (1966).
- (⁹) R.S. KONAR, J.H. PURNELL et C.P. QUINN - J. Chem. Soc. (A), 1967, 1543.
- (¹⁰) R.S. KONAR, R.M. MARSHALL et J.H. PURNELL - Trans. Faraday Soc., 64, 405 (1968).
- (¹¹) R.S. KONAR, J.H. PURNELL et C.P. QUINN - Trans. Faraday Soc., 64, 1319 (1968).

- (¹²) J. ENGEL, A. COMBE, M. LETORT et M. NICLAUSE - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 244, 453 (1957).
- (¹³) A.D. STEPUKHOVICH - J. Gen. Chem. U.S.S.R., 15, 341 (1945).
- (¹⁴) M.G. PEARD, F.J. STUBBS et C.N. HINSHELWOOD - Proc. Roy. Soc. (London), A 214, 330 (1952).
- (¹⁵) F.O. RICE et K.F. HERZFELD - J. Am. Chem. Soc., 56, 284 (1934) ;
cf. aussi : F.O. RICE et K.K. RICE - "The Aliphatic Free Radicals", Johns Hopkins Press, Baltimore (1935).
- (¹⁶) W.M. JACKSON, J.R. Mc NESBY et B. de B. DARWENT - J. Chem. Phys., 37, 2256 (1962).
- (¹⁷) K.J. LAIDLER et B.W. WOJCIECHOWSKY - Proc. Roy. Soc. (London), A 260, 91 (1961).
- (¹⁸) A.S. GORDON - Communication au Symposium International "The Kinetics of Pyrolytic Reactions", Ottawa (Canada), 9-11 sept. 1964.
- (¹⁹) J. FUSY, G. SCACCHI, R. MARTIN, A. COMBES et M. NICLAUSE - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 261, 2223 (1965).
- (²⁰) R.M. MARSHALL et C.P. QUINN - Trans. Faraday Soc., 61, 2671 (1965).
- (²¹) P. GOLDFINGER, M. LETORT et M. NICLAUSE - Volume Commémoratif Victor Henri, Desoer, Liège, 1947-1948, p. 283.
- (²²) J.H. PURNELL et C.P. QUINN - J. Chem. Soc., 1961, 4128 ; Proc. Roy. Soc. (London), A 270, 267 (1962).
- (²³) C. RICHARD et R. MARTIN - Communication personnelle.
- (²⁴) L. SERES, F. MARTA et A. KISS - Communication au Symposium International "Gas Kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 88.
- (²⁵) A. COMBES, R. MARTIN, M. DZIERZYNSKI et M. NICLAUSE - J. Chim. phys., 64, 869 (1967).

- (²⁶) W.A. BRYCE et J. CHRYSOCHOOS - Trans. Faraday Soc., 59, 1842 (1963).
- (²⁷) F. BARONNET, M. DZIERZYNSKI, R. MARTIN et M. NICLAUSE - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 267 C, 937 (1968).
- (²⁸) F. BARONNET, M. DZIERZYNSKI, G.M. CÔME, R. MARTIN et M. NICLAUSE - Communication au Symposium International "Gas Kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 73.
- (²⁹) cf. par ex. : G.M. CÔME, M. DZIERZYNSKI, R. MARTIN et M. NICLAUSE - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 264 C, 548 (1967).
- (³⁰) W. TSANG - J. Chem. Phys., 44, 4282 (1966).
- (³¹) G.M. CÔME, F. BARONNET, G. SCACCHI, R. MARTIN et M. NICLAUSE - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 267 C, 1192 (1968).
- (³²) A.F. TROTMAN-DICKENSON et E.W.R. STEACIE - J. Phys. Chem., 55, 908 (1951).
A.F. TROTMAN-DICKENSON, J.R. BIRCHARD et E.W.R. STEACIE - J. Chem. Phys., 19, 163 (1951).
R.E. REBBERT et E.W.R. STEACIE - J. Chem. Phys., 21, 1723 (1953).
- (³³) F. BARONNET, M. DZIERZYNSKI, R. MARTIN et M. NICLAUSE - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 267 C, 355 (1968).
- (³⁴) F. BARONNET - Résultats non encore publiés.
- (³⁵) F. BARONNET, R. MARTIN et M. NICLAUSE - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 268 C, 1744 (1969).
- (³⁶) G.M. CÔME et F. BARONNET - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 268 C, 1917 (1969).
- (³⁷) M. NICLAUSE, R. MARTIN, F. BARONNET et G. SCACCHI - Rev. Inst. Fr. Pétrole, 21, 1724 (1966).
- (³⁸) M.P. HALSTEAD, R.S. KONAR, D.A. LEATHARD, R.M. MARSHALL et J.H. PURNELL - Proc. Roy. Soc. (London), A 310, 525 (1969).

- (³⁹) D.A. LEATHARD et J.H. PURNELL - Proc. Roy. Soc. (London), A 305, 517 (1968).
- (⁴⁰) J.E. TAYLOR, D.A. HUTCHINGS et K.J. FRECH - J. Am. Chem. Soc., 91, 2215 (1969).
- (⁴¹) F. BARONNET et M. NICLAUSE - Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 268 C, (1969).
- (⁴²) L. HACKSPILL, J. BESSON et A. HEROLD - Chimie Minérale - Presses Universitaires de France, Paris (1958), T I, p. 840.
- (⁴³) R. KAISER - Gas Phase Chromatography, 1ère éd., Butterworths, London (1963), Vol. 1, p. 84.
- (⁴⁴) J.Q. WALKER - Anal. Chem., 40, 226 (1968).

—:—:—:—:—:—:—:—:—

Vu, Approuvé
et Permis d'imprimer

Nancy, le 14 octobre 1969

Le DOYEN

J. AUBRY

